

Aus der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
der Philipps-Universität Marburg
Geschäftsführender Direktor: Prof. Dr. med. Dr. med. dent. H.-J. Hering

*

Vergleichende Untersuchungen über die Haftfestigkeit von Nuva-Seal / Nuva-Fil und Restodent am vorbehandelten Schmelz

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades der
Zahnheilkunde
dem Fachbereich Humanmedizin der
Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Barbara Kaiser
aus Senftenberg

Marburg 1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Aus der Klinik und Poliklinik für Zahn-, Mund- und Kieferkrankheiten
der Philipps-Universität Marburg
Geschäftsführender Direktor: Prof. Dr. med. Dr. med. dent. H.-J. Hering

*

Vergleichende Untersuchungen über die Haftfestigkeit von Nuva-Seal / Nuva-Fil und Restodent am vorbehandelten Schmelz

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades der
Zahnheilkunde
dem Fachbereich Humanmedizin der
Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Barbara Kaiser
aus Senftenberg

Marburg 1974



Angenommen von dem Fachbereich Humanmedizin der
Universität Marburg am

gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs

Dekan : Prof. Dr. med. H. Oepen

Referent : Prof. Dr. med. dent. G. Janke

Correferent : Prof. Dr. rer. nat. F. H. Müller

Inhaltsverzeichnis

=====

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Grundlagen der Adhäsion zwischen Schmelz und Kunststoff	1
2.1.	Entwicklung dentaler adhäsiver Klebe-, bzw. Füllungsmaterialien	1
2.2.	Theorie der Haftung	7
2.3.	Benetzungsbedingungen unter besonderer Be- rücksichtigung im Mundmilieu	12
2.4.	Verbesserung der Haftung durch Oberflächen- behandlung	18
2.4.1.	Einfluß der Oberflächenrauhigkeit auf die Benetzung	18
2.4.2.	Vorbehandlung des Schmelzes mit Säuren	23
2.4.3.	Silanbehandlung des Schmelzes	28
3.	Eigene Versuche	30
3.1.	Problemstellung	30
3.2.	Material und Methodik	31
3.2.1.	Nuva-System	31
3.2.2.	Restodent	32
3.2.3.	Herstellung der Prüfkörper	33
3.2.4.	Kleben der Prüfkörper	34
3.2.5.	Alterung der Prüfkörper	35
3.2.6.	Haftfestigkeitsprüfung	36
4.	Ergebnisse	38

5.	Diskussion der Ergebnisse	55
6.	Klinische Ergebnisse - Dokumentation von Behandlungsfällen	59
7.	Zusammenfassung	67
8.	Literatur	70

1. Einleitung =====

Im Laufe des Lebens wird das Gebiß durch verschiedene Erkrankungen geschädigt, deshalb ist es auch heute noch die Aufgabe der Zahnheilkunde, das Verlorene zu ersetzen oder das Geschädigte wieder herzustellen.

Es ist ein alter Wunsch, für die Zahnmedizin ein Material zu finden, das auf einfache Weise ermöglicht, eine Füllung zu legen oder Fissuren zu versiegeln. Es müßte darüber hinaus fähig sein, z.B. durch Verbinden der Zähne ohne Präparation eine parodontale Schienung zu erreichen, frakturierte Zähne wieder aufzubauen, kieferorthopädische Attachments aufzukleben oder verfärbte devitale Zähne zu verblenden, ohne daß sich durch die Belastungen, die durch Einflüsse des Mundmilieus entstehen, Spalten zwischen der Zahnhartsubstanz und dem restaurativen Material bilden.

2. Grundlagen der Adhäsion zwischen Schmelz und Kunststoff =====

2.1. Entwicklung dentaler adhäsiver Klebe- bzw. Füllungsmaterialien =====

Die bisher bekannten Füllungsmaterialien entsprechen auch heute noch nicht den Anforderungen, die an ein

ideales Füllungsmaterial gestellt werden müßten.
Nach RETIEF (1970) müßte ein solches Material wie folgt beschaffen sein :

1. Das Adhäsiv muß eine bleibende Bindung mit dem Schmelz bzw. Dentin eingehen.
2. Es muß bei oder nahe der Körpertemperatur mit minimaler Schrumpfung polymerisieren.
3. Es muß hinlänglich vernetzt sein, um die Quellung und Wasseraufnahme auf ein Minimum zu halten.
4. Es muß genügend Eigenfestigkeit aufweisen, um den Kaukräften zu widerstehen.
5. Es muß den gleichen Koeffizienten der thermischen Expansion wie die Zahnhartgewebe haben.
6. Es darf nicht toxisch auf die Pulpa oder die gingivalen Gewebe wirken.
7. Es muß widerstandsfähig gegen jedwede Art der Zersetzung in der Mundhöhle sein.

Ganz am Anfang der Entwicklung neuer Materialien wurden reine Akrylate benutzt. Nach einem mehr oder weniger langen Zeitraum trat ein Randspalt mit seinen Folgeerscheinungen zwischen Zahn und Füllung auf, so daß sie sich als weitaus ungünstiger erwiesen als die Silikatzemente. Die Ursachen dafür waren der relativ hohe Expansionskoeffizient von Kunststoff im Vergleich

zu dem der Zahnhartsubstanz, die Polymerisations-schrumpfung, die relativ große Elastizität sowie Quellungserscheinungen. Die Bemühungen gingen nun dahin, diese Mängel auszuschalten. Die Polymerisations-schrumpfung und der thermische Ausdehnungskoeffizient wurden

a) durch Zugabe von anorganischen Armierungsstoffen

b) durch veränderte Molekularstruktur
beeinflußt.

Zu a) :

Dem organischen Grundharz wurden anorganische Füllstoffe mit einem der Zahnschmelze vergleichbaren Expansionskoeffizienten beigemischt. Die Voraussetzung war, daß beide Anteile ein echtes Verbundsystem bilden müssen. Deshalb wurden die Armierungsstoffe durch eine Silanbehandlung organophil gemacht. Die Silanisierung soll außerdem nach BUONOCORE (1968) die Wasserdurchdringung entlang der Glas-Harz-Grenze vermindern.

Zu b) :

Eine weitere Verbesserung, um Randspalte so klein wie möglich zu halten, war durch die Entwicklung eines neuen Grundharzes mit Methacrylat-Radikalen in einem relativ großen Molekül gegeben (BOWEN, 1965). Da die Zahl der reagierenden Doppelbindungen beim Übergang des Monomers in die polymere Form bestimmend für die Volumenverringerung ist (BUONOCORE, 1968), wird bei dem BOWEN-Molekül durch Quervernetzung des Glycidylmethacrylats mit dem Bisphenol A erreicht, daß die Zahl der geöffneten Doppelbindungen zwar unverändert ist, aber im Verhältnis zur Gesamtgröße des Moleküls gesunken ist (BUONOCORE, 1968).

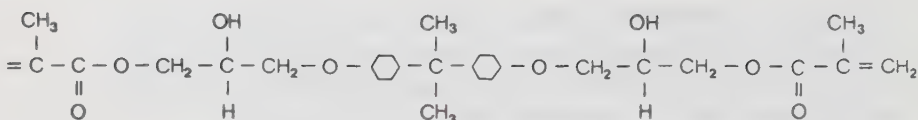


Abb. 1 : Reaktionsprodukt von Bisphenol A und Glycidylmethacrylat

Dadurch war es damals beim ADDENT z.B. möglich, die absolute Volumenschrumpfung auf 0,57 % und die thermische Expansion auf $25,6 \cdot 10^{-6}$ ppm/ $^{\circ}$ C zu senken (reines MMA Pulver/Monomer 5 - 6 % Volumenschrumpfung; Ausdehnungskoeffizient : $80 \cdot 10^{-6}$ ppm/ $^{\circ}$ C. Der Ausdehnungskoeffizient des Zahnes quer zur Krone beträgt $11,4 \cdot 10^{-6}$ ppm/ $^{\circ}$ C (GODT, 1969)). Es gelang also nicht, die Spaltbildung zwischen Zahn und Füllungs-material völlig zu verhindern, was RIEDEL und Mitarb. (1968) mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen auch nachweisen konnten.

Trotzdem sind die heute auf dem Markt befindlichen Composite, wie Adaptic, Cosmic, Restodent, Nuva-Seal/ Nuva-Fil usw., fast ausnahmslos, natürlich mit einigen Variationen, aus dem BOWEN-Molekül aufgebaut. Bei den modernen Compositen konnte der thermische Ausdehnungskoeffizient noch nicht völlig dem des Zahnes angeglichen werden, auch die Polymerisationsschrumpfung ist nicht ganz auszuschalten. Es wird deshalb heute versucht, durch geeignete Vorbehandlung mechanische und chemische Bindungen des Kunststoffs zum Schmelz zu erreichen, um somit die nicht auszuschaltenden Mängel zu kompensieren.

Vorherige Bemühungen, Füllungsmaterialien zu entwickeln, die sich innig mit der Zahnhartsubstanz verbinden, also entweder über Klebeeigenschaften verfügen oder zu echten chemischen Verbindungen zum Zahn befähigt sind, schlugen fehl.

Auf diesem Wege war das von BUONOCORE (1965) beschriebene glycerinphosphorsaure Dimethacrylat-SEVRITON- und das von BOWEN (1965) entwickelte Additionsprodukt von N-phenylglycin und Glycidylmethacrylat (NPG-GMA) der erste Schritt. Bei beiden Substanzen wurde die beobachtete Haftung mit einer Chelatisierung zwischen den Ca-Ionen des Hydroxylapatits und den polaren Gruppen des Liners erklärt. Nach einer Wasserlagerung lösten sich alle Prüfkörper.

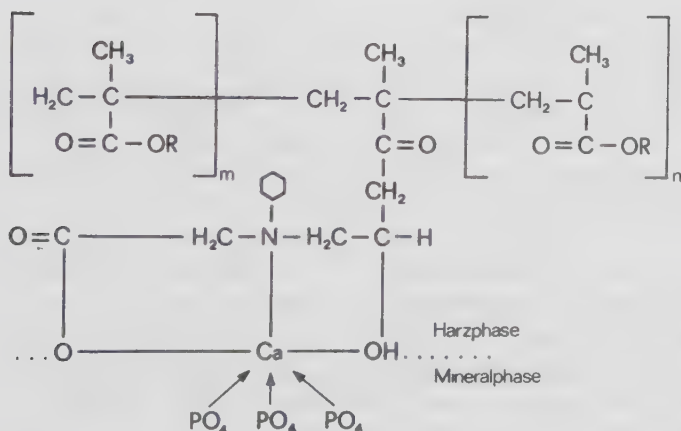


Abb. 2 : Chelatbindung zwischen Schmelz und NPG-GMA

Man erkennt daran, daß die elektrostatische Anziehung des Chelatkomplexes im feuchten Milieu durch Wassermoleküle, die selbst stark polar reagieren, unterwandert und abgeschwächt wird, woraus nach einiger Zeit die Abtrennung der Klebung resultiert.

Bei den Cyanoacrylaten, einer anderen Gruppe unter den Adhäsiven, sollte die echte Bindung zum Schmelz nach SCHMEISSNER (1970) einmal durch die Ausbildung der van der Waal'schen Kräfte und zum anderen durch spezifische Wasserstoffbrücken erreicht werden. In den Report of Councils and Bureaus (1971) konnte ebenfalls keine dauerhafte Retension nachgewiesen werden.

Ganz neue Aspekte eröffnet die Entdeckung der Bio-Adhäsive. MAESTRONI und SANTORO (1970) berichten von der Muschelart *Belanus nubilus barnacles* aus der Familie Crustacees, welche im seichten Seewasser lebt. Diese Muschel scheidet ein Sekret aus, welches aus Skleroprotein, Conchiolin genannt, einem Calciumcarbonat und einem Zement besteht. Dieser Barnachezement ist eine hellbraune Flüssigkeit, welche in 15 Minuten erstarrt. Er ist in Säuren, Basen, organischen Lösungsmitteln und Wasser unlöslich. Seine Zusammensetzung wurde mit 45,99 % Kohlenstoff, 6,36 % Wasserstoff und 46,35 % Sauerstoff analysiert. Dieses Verhältnis ist charakteristisch für ein Polysaccharid. In vitro-Versuche zeigten gute adhäsive Eigenschaften an Metallen, an Glas, Holz, Kunststoff, Gummisilikon und auch an Zähnen. COOK (1968) wies ebenfalls nach, daß das Sekretionsprodukt der gewöhnlichen Seemuschel *Mytilus edulis* unter Wasser gut am Schmelz klebt. Vielleicht ist es in Zukunft möglich, auf dieser Grundlage das ideale Adhäsiv zu synthetisieren.

2.2. Theorie der Haftung =====

Unter Kleben verstehen wir das Verbinden von zwei Stoffen mit Hilfe eines Klebemittels; ganz allgemein bedeutet dies die Summe aller Bindungen, die zu einer Haftung führen. Als rein begriffliche Festlegung dieser sogenannten Adhäsion erscheint die folgende Definition sinnvoll :
" Adhäsion ist die Normalkraft bezogen auf eine Einheitsfläche, die notwendig ist, um den Klebefilm vom Substrat zu trennen" (MICHEL, 1969).

Es besteht bisher über die die Haftung bestimmenden Faktoren noch keine völlige Klarheit. In der Literatur findet man eine Unterteilung in zwei große Gruppen, in die mechanische und die spezifische Adhäsion.

Unter der mechanischen Adhäsion versteht man die rein mechanische Verankerung des festen Klebstoffes in den Rauigkeiten und Poren der Oberfläche des festen Stoffes. Lange war man der Ansicht, daß die mechanische Verankerung die einzige Erklärung für die Haftung sei. Heute hält man die mechanische Adhäsion für untergeordnet, außer bei Klebungen von stark porösen oder fasrigen Materialien, wobei dann aber eine geringe Festigkeit resultiert (MICHEL, 1969).

Da die Haftung größere Werte annehmen kann als die Eigenfestigkeit des Klebemittels, schloß man daraus, daß noch andere Kräfte wirken müssen und bezeichnete diese als spezifische Adhäsion. Sie kann auf folgende Ursachen zurückgeführt werden :

- Adsorption
- Chemosorption
- Elektrostatik und
- Diffusion

Für die ADSORPTION sind die zwischenmolekularen van der Waal'schen Kräfte, die auch als Nebenvalenzkräfte bezeichnet werden, verantwortlich. Die Kräfte selbst können nur bei großer Annäherung gegenseitig orientierter elektrischer Felder der einzelnen Moleküle wirken. Man unterscheidet dabei im wesentlichen drei Arten gegenseitiger Orientierungseffekte :

LONDON-Kräfte oder Dispersionskräfte

DEBYE-Kräfte oder Induktionskräfte

KEESOM-Kräfte oder Dipoleffekt

(DE BRUYNE, HOUWINK, 1957; SCHWARZ, SCHLEGEL, 1963;
MICHEL, 1969)

Von den genannten Kräften müssen die Dispersionskräfte (LONDON-Kräfte) als die wichtigsten angesehen werden, da sie am häufigsten vorkommen. Sie stellen die zwischen allen geladenen und ungeladenen Atomen wirkenden unpolaren Kräfte dar. Nach klassischen Vorstellungen sind die Dispersions- oder Zerstreuungskräfte abhängig von der Größe der gegenseitigen Annäherung zweier Körper. Diese bestehen je aus einem positiven Kern, um den ein negatives Elektron kreist. Wenn die Frequenzen der Elektronen etwa gleich sind, so wird es vorkommen, daß das Elektron des einen Atoms in Kernnähe des anderen ist, während dessen Elektron sich auf der abgewandten Seite befindet. Nach einer halben Phase tritt der umgekehrte Zustand ein. Dadurch erfährt die Gesamtenergie des Systems eine Verringerung und wird stabiler.

Der Dipoleffekt (KEESOM-Kräfte) entsteht durch unsymmetrische Ladungsverteilung in elektrisch neutralen Molekülen. Das Maß für die elektromagnetische Asymmetrie ist das Dipolmoment μ , das durch das Produkt aus Ladungsgröße e und dem räumlichen Abstand der Ladungen l gegeben ist.

$$\mu = e \cdot l$$

Das momentane Dipolmoment des einen Partikels induziert in dem anderen ein Dipolmoment und beide Momente ziehen sich dann an.

Diese energetischen Wechselwirkungen haben eine mittlere Reichweite von 4-5 Å.

Die Induktionskräfte (DEBYE-Kräfte) haben eine geringere Bedeutung. Es handelt sich hier um Energie, die gewonnen wird, wenn ein Molekül mit asymmetrischer Ladungsverteilung in ein polarisiertes Medium gebracht wird. Da die auftretenden Kräfte von der Asymmetrie der Ladungsverteilung abhängen, müssen sie als polare Kräfte aufgefaßt werden. Wenn aber die Polarität der Moleküle (Asymmetrie der Ladung) groß ist, so sind die elektrostatischen Kräfte von wesentlich größerer Bedeutung als die Induktionskräfte. Ist die Polarität dagegen gering, so können die Induktionskräfte neben den Dispersionskräften vernachlässigt werden. Dabei ist diese Art der Kraftwirkung nicht absättigbar, d.h. der veränderliche Dipol eines Partikels kann in beliebig vielen Nachbarpartikeln die für die Anziehung erforderlichen sekundären Dipole induzieren (DE BRUYNE, HOUWINK, 1957).

Die Adsorption stellt nach MICHEL (1969) den entscheidenden Anteil der Haftkräfte dar. Es konnten jedoch einige Erscheinungen nicht durch die Adsorptionstheorie allein erklärt werden. Nach seiner Meinung ist die größte Schwäche dieser Theorie, daß die Wechselwirkungskräfte, die unter Annahme optimaler Bedingungen abgeleitet worden sind und einer Trennarbeit in der Größenordnung von 10^{-2} erg/mm² entsprechen dürften, für die Bedeutung der Adhäsionskräfte, wie sie in der Praxis beobachtet werden, nicht auszureichen scheinen. Hierzu kommt, daß bei der theoretischen Ableitung für die maximale Trennarbeit von der Voraussetzung einer idealen Benetzung und idealen Verteilung ausgegangen wurde.

Eine Sonderstellung nehmen die Wasserstoffbrückenbindungen ein. Sie stehen in ihren elektrostatischen Wirkungen zwischen den van der Waal'schen und den Hauptvalenzkräften. Bei dieser Bindung wird der positive Pol mindestens eines Dipols von einem Wasserstoffatom dargestellt. Die Bindungsenergie, die eine Wasserstoffbrückenbindung entwickelt, steht den Hauptvalenzbindungen nahe. Erklärt wird dies durch eine Mesomerie. Die Reichweite der Wasserstoffbrückenbindung beträgt 2,6-3 Å.

Wesentlich höhere Kräfte entwickeln aber die chemischen Bindungen, die auch als Hauptvalenzen bezeichnet werden. Es gibt mehrere Arten der CHEMOSORPTION. Eine Erscheinung ist die Ionenbeziehung oder heteropolare Bindung. Für die Betrachtung des Adhäsionsverhaltens von Kunststoffklebern spielt diese Bindungsart jedoch gar keine Rolle. Eine größere Bedeutung hat dagegen die kovalente oder homöopolare Bindung (Atombindung). Sie kommt nach klassischen Ansichten von BOHR dadurch zustande, daß zwei

Atome durch Bildung gemeinsamer Elektronenpaare die Oktettbesetzung erreichen. Die moderne Theorie von SCHRÖDINGER erklärt die Kovalenz durch eine Ausbildung gemeinsamer Elektronenwolken zwischen zwei Atomen und damit das Erreichen eines energetisch günstigen Zustandes. Dadurch entstehen wesentlich größere Kräfte als durch die van der Waal'schen Kräfte. Bei der Prüfung einer Klebung zeigt sich jedoch, daß die tatsächlich auftretenden Kräfte weit unter den errechneten theoretischen bleiben. Die Ursache dafür ist in der niedrigen Reichweite der Kovalenz zu suchen. Sie liegt mit $1-2 \text{ \AA}$ deutlich niedriger als die der Nebenvalenzen. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung einer Kovalenz bei den Benetzungsvorgängen mit makromolekularen Klebemitteln normalerweise auch deutlich niedriger sein. Gelingt es jedoch, das Adhäsiv und den festen Stoff chemisch reaktionsfreudiger zu gestalten, wie bei der Vorbehandlung mit Silan, so kann der Anteil der Chemosorption wesentlich gesteigert werden.

Eine weitere Theorie, die zu erklären versucht, weshalb die empirisch gefundenen Reißwerte die theoretisch errechneten Höchstwerte der Adsorption übersteigen, ist die ELEKTROSTATISCHE THEORIE. Sie geht davon aus, daß sich an der Grenzschicht zwischen zwei Stoffen, die elektrisch ungleich sind, eine Doppelschicht ausbildet. Beim Reißen geht dann eine elektrische Entladung vor sich (MICHEL, 1969). Es wird weiter gefolgert, daß die Festigkeit der Klebeverbindung eine Funktion der Reißgeschwindigkeit sei. Nach Meinung von MICHEL (1969) enthält aber auch diese Theorie eine Reihe von Schwachpunkten, da die beobachteten Entladungen bis jetzt tatsächlich nur im Moment des Zerreißen von Klebeverbindungen nachgewiesen werden konnten.

Es muß an dieser Stelle jedoch betont werden, daß sich das Haftphänomen sicherlich nicht durch eine Theorie allein erklären läßt, sondern daß sich die Adsorptions- und elektrostatischen Erscheinungen wahrscheinlich durch gemeinsame Ursachen deuten lassen.

Von der DIFFUSION, die die Haftung beeinflussen kann, soll in dieser Arbeit nur kurz der Vollständigkeit halber berichtet werden, da das Kleben von Schmelz/Kunststoff von ihr nicht beeinflußt wird. Nach der Diffusionstheorie soll eine zusätzliche Haftung nur eintreten, wenn Feststoff und Klebemittel rein thermoplastische Hochpolymere sind. Erst in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur tritt eine Haftung hochpolymerer Oberflächen ein. Also erst der Beginn des Diffusionsprozesses kann für das Zustandekommen der Adhäsionskräfte verantwortlich gemacht werden. Je gleichartiger die Hochpolymere sind, desto besser haften sie aneinander, da dann Bedingungen vorliegen, die der Kohäsion gleichkommen.

2.3. B e n e t z u n g s b e d i n g u n g e n u n t e r b e - ===== s o n d e r e r B e r ü c k s i c h t i g u n g i m ===== M u n d m i l i e u =====

Wesentlich für die Ausbildung der im vergangenen Kapitel abgehandelten Bedingungen ist die Fähigkeit des Adhäsivs zur Benetzung. Klebstoff und Oberfläche des zu klebenden Materials müssen einander soweit genähert werden, daß die adhäsiven Kräfte auch wirksam werden können.

Es wird sich also immer um die Verbindung von zwei Stoffen handeln, wobei einer in fester und der andere in flüssiger Form vorliegt.

Während des Benetzungsvorganges entsteht eine neue Fläche, die Grenzfläche. Für diese Vorgänge besteht das Energiegleichgewicht :

$$\Delta \gamma_B = \Delta \gamma_{SG} + \Delta \gamma_{LG} - \Delta \gamma_{SL}$$

$$\gamma_B = \text{Benetzungsenergie}$$

$$\gamma_{SG} \text{ bzw. } \gamma_{LG} = \text{Energie der Oberflächen}$$

$$\gamma_{SL} = \text{Energie der Grenzfläche}$$

Der Grad der Benetzung ist unter anderem abhängig von den Oberflächenspannungen des festen Stoffes und der Flüssigkeit, und zwar von deren Verhältnis zueinander. Die Oberflächenspannung oder spezifische Oberflächenenergie eines Stoffes wird als die Arbeit definiert, die anzuwenden ist, um die Oberfläche der Flüssigkeit um 1 cm^2 zu vergrößern. Wenn die Oberflächenspannung des Feststoffes größer ist als die der Flüssigkeit, tritt immer eine Benetzung ein, da die Moleküle des Feststoffes die des Adhäsivs nicht in dem Maße anziehen, wie die Moleküle des Adhäsivs sich gegenseitig anziehen, so ist es fragwürdig, ob eine Benetzung eintritt (DE BRUYNE, HOUWINK, 1957).

Durch den Kosinus des Winkels, der zwischen einem Flüssigkeitstropfen und der planen Oberfläche eines festen Stoffes, auf welcher der Tropfen ruht, gebildet wird, kann die Oberflächenspannung ermittelt werden. Man bezeichnet diesen Winkel als Rand- oder Kontaktwinkel θ .

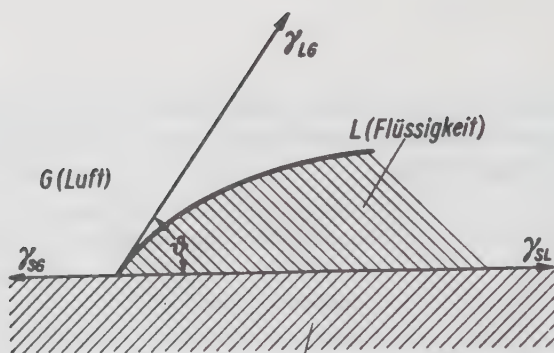


Abb. 3 : Kontaktwinkel δ zwischen festem Körper und Flüssigkeit
(zit. bei SCHWARZ/SCHLEGEL, 1963).

Der Kontaktwinkel und die Oberflächenspannung unterliegen folgender Gleichgewichtsbestimmung :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} (\cos \delta)$$

γ_{SG} = Oberflächenspannung des festen Stoffes

γ_{SL} = Grenzflächenspannung

γ_{LG} = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

δ = Kontaktwinkel zwischen festem Stoff und Flüssigkeit

Benetzt eine Flüssigkeit eine Oberfläche völlig, so ist $\delta = 0$. Es kommt eine Vereinigung beider Flächen zu einer Grenzfläche zustande, woraus ein Energiegewinn, die Adhäsionsenergie, resultiert. "Die Adhäsionsenergie wird definiert durch die Arbeit, die im vorliegenden Fall geleistet werden muß, um eine Grenzfläche von 1 cm^2 Querschnitt zu trennen. Sie ist damit gleich der Differenz der Summe der Oberflächenspannungen beider Stoffe, gegen Luft vermindert, um ihre Grenzfläche" (SCHWARZ, SCHLEGEL,

1963). Das läßt sich folgendermaßen formulieren. Mit $\delta = 0$ wird $\cos \delta = 1$ und $\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG}$. Der Gewinn an Adhäsionsenergie wird damit $w_{SL} = \gamma_{LG} + (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) = 2 \gamma_{LG}$. Der Energiegewinn ist in der Praxis jedoch geringer, da $\delta = 0$ aufgrund adsorbierter Schichten nur theoretisch zu erreichen ist.

Besonders der Zahnschmelz, der die zu benetzende Oberfläche darstellt, ist in seinen physikalisch/chemischen Eigenschaften ein sehr ungünstiges Material für adhäsive Vorgänge.

GLANTZ (1969) untersuchte die Benetzbarkeit des unbehandelten Schmelzes, indem er den Kontaktwinkel von sechs Flüssigkeiten auf seiner Oberfläche bestimmte. Gleichzeitig führte er diese Versuche an synthetischem Hydroxylapatit durch. Der von ihm gefundene Mittelwert der kritischen Oberflächenspannung vom unbehandelten Schmelz beträgt 46,1 dyn/cm, während der synthetische Hydroxylapatit eine weitaus höhere Oberflächenenergie von $> 72,6$ dyn/cm zeigte.

Geht man davon aus, daß der Zahnschmelz zu 96 % aus Hydroxylapatit besteht, so lassen diese Ergebnisse vermuten, daß Schmelz eine hochenergetische Oberfläche besitzt, die aber mit einem niedrigenergetischen Film bedeckt sein muß. Dieser Film wird zum großen Teil von der organischen Phase des Schmelzes gebildet.

Aus unseren Kenntnissen über das Verhalten hochenergetischer Flächen ist es auch unwahrscheinlich, daß der in gelartiger organischer Substanz eingebettete Hydroxylapatit unbeschmutzt bleiben kann (EASTOE, 1966, zit. bei 49). Um eine hochenergetische Fläche rein zu erhalten, müßte sie in einem Vakuum von 10^{-10} Torr aufbewahrt werden (GLANTZ, 1969), da sie ein hervorragender Adsorber von

Verunreinigungen ist (ZISMAN, 1965, zit. bei 49).

Es ist fast unmöglich, eine präparierte Zahnoberfläche von allen Schleifresten und Verschmutzungen zu befreien. LEE (1969) stellte diese Verunreinigungen selbst nach sorgfältigster Säuberung des Schmelzes unter dem Licht- und dem Elektronenmikroskop dar, zum anderen aber auch durch Kontaktwinkelmessungen. Zu gleichen Ergebnissen kamen schon SCOTT und ONELL (1961), ebenfalls PROVENZA und SARDANA (1965, zit. bei 49). Die Anwesenheit dieser Verschmutzungsteilchen wird jedoch mit Sicherheit die Adhäsion ungünstig beeinflussen, da die Benetzung nicht optimal sein kann.

Nach BULLET und PROSSER (1966, zit. bei 54) muß sich dies nicht immer ungünstig auf die Haftfestigkeit der Klebung auswirken. Durch Verwendung von sehr flüssigen Adhäsiven können diese niedermolekularen Adsorptionsteilchen um-
netzt werden. Ein vollständig benetztes Teilchen kann dann in das flüssige Adhäsiv hereingerissen und durch Segmente des polymeren Klebers ersetzt werden.

Weiterhin ist das hydrophile Verhalten der sauberen Zahnoberfläche für ein gutes Spreiten des Klebers problematisch. Diese Eigenschaft des Schmelzes läßt sich durch die hohe Anzahl der Hydroxylgruppen, die er in seiner chemischen Struktur aufweist, erklären. Eine Monoschicht von Wassermolekülen auf der Schmelzoberfläche führt zu einer geringeren Benetzung eines nicht polaren Adhäsivs, da das polare Wasser bereits die Oberfläche besetzt hält. Aber auch ein flüssiges polares Adhäsiv mit einer höheren Oberflächenspannung als die einer unpolaren Adhärenz wird geringer benetzen.

Daraus ergibt sich, daß man nur polare flüssige Adhäsive verwenden müßte, die entweder Wasser adsorbieren oder das auf der Zahnoberfläche schon adsorbierte Wasser verdrängen können.

Alle Versuche, das Wasser von der Klebefläche fern zu halten, sind illusorisch. Einmal herrscht im Mundhöhlenmilieu eine hohe Luftfeuchtigkeit und zum anderen stellen alle biologischen Systeme Hydrokolloide dar, so wird beim Zahnschmelz durch die Tubuli des Dentins Wasser direkt bis an die Schmelz/Dentingrenze geführt. Infolge dieses Flüssigkeitsstromes von der Pulpa zum Schmelz hin ist es nicht möglich, die Klebefläche zu trocknen. BERGMAN (1963, zit. bei 49) demonstrierte diesen Flüssigkeitsstrom und fand ein spontanes Erscheinen unabhängig vom intrapulpalen Druck.

Dies sind Erkenntnisse, die verdeutlichen, daß Wasser immer gegenwärtig ist.

Außer diesen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Schmelzes, die einen Einfluß auf die Benetzung haben, spielt die Tatsache, daß alle in die Mundhöhle ragenden Teile des Zahnes stets von einer organischen Schicht bedeckt sind, eine Rolle. Diese oberflächliche Membran wird nach dem Durchbruch des Zahnes aus dem Speichel an der Zahnhartsubstanz adsorbiert und erneuert sich ständig. Sie wird als Schmelzoberhäutchen bezeichnet und läßt sich unter Säureeinwirkung von der Schmelzoberfläche lösen. Nach Untersuchungen von KLEES und KLEES (1958) ist diese organische Membran auch bei stark abradierten Schmelzflächen zu finden, woraus man schließen kann, daß das embryonal entstandene primäre Schmelzoberhäutchen oder Nasmyth'sche Membran später durch eine aus dem Speichel stammende Schicht ersetzt wird.

2.4. V e r b e s s e r u n g d e r H a f t u n g
d u r c h O b e r f l ä c h e n b e h a n d l u n g

Die zuvor abgehandelten Grundprinzipien der Haftung von Schmelz und Kunststoff zeigen, wie der besondere Einfluß des oralen Milieus die Benetzung und damit den Halt der Klebung negativ beeinflussen kann. Es müssen auch noch die natürlichen physiologischen Varianten eines jeden Menschen, wie unterschiedlicher Schmelzaufbau, qualitative und quantitative Variationen des Speichels, unterschiedlich große Belastungen beim Kauen u.a.m. als Faktoren bedacht werden, welche Einfluß haben können. Unser Streben ist es deshalb, die Möglichkeiten zu nutzen, die die optimalste Nahorientierung der Klebstoffmoleküle an die Hydroxylapatitmoleküle des Schmelzes erwarten lassen.

2.4.1. E i n f l u ß d e r O b e r f l ä c h e n r a u -
h i g k e i t a u f d i e B e n e t z u n g

Bei einer allgemeinen Betrachtung zeigt sich, daß die Form und Abmessung der Oberflächenstruktur von großem Einfluß auf die Benetzung und Haftung sind. Es wird zwischen der geometrischen, der wahren und der wirksamen Oberfläche unterschieden. Die g e o m e -
t r i s c h e Oberfläche ist das Produkt aus Länge und Breite. Im molekularen Bereich weist diese Oberfläche jedoch Erhöhungen und Vertiefungen auf, welche die w a h r e Oberfläche wesentlich größer werden lassen. Die Größe der w i r k s a m e n Oberfläche wird dagegen durch die vom Kunststoff tatsächlich benetzte Oberfläche bestimmt und ist vom Verhältnis der Oberflächenspannungen des Grenzsystems abhängig. Aus

der Thermodynamik ist die Uneinheitlichkeit der Oberfläche einiger Stoffe bezüglich ihrer Aktivität bekannt: Katalytisch völlig indifferenten Stellen stehen die sogenannten aktiven Zentren gegenüber. Auch diese Faktoren sind bestimmend für die Größe der wirksamen Oberfläche.

Die Praxis zeigte an mechanisch oder chemisch aufgerauhten Flächen ein viel größeres Adhäsionsverhalten als an unbehandelten Flächen. Dieser Vorgang erklärt einmal die enge Wechselwirkung von Oberflächenrauigkeit und den Grad der Benetzung und deren Auswirkung auf die Haftung, zum anderen bewirkt er auch die Aktivierung der molekularen Struktur der Oberfläche. "Auf einer glatten festen Oberfläche ist das Gleichgewicht an der Grenze der Flüssigkeit durch den Ausgleich der Spannung zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper einerseits und der gegenwirkenden vereinten Spannungen an den Grenzflächen - Luft und Feststoff - Luft anderseits gegeben" (DE BRUYNE, 1957).

Dieses Gleichgewicht wird durch folgende Formel ausgedrückt :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \delta$$

Ist jedoch die Oberfläche rau, so wird sie n mal so groß wie die glatte Oberfläche, obwohl die geometrischen Abmessungen, bestimmt durch Länge und Breite, in beiden Fällen konstant bleiben.

Es gilt

$$n \gamma_{SG} = n \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \delta$$

Ist δ der Randwinkel für die glatte Oberfläche, δ_1 der

Randwinkel für die raue Oberfläche und $n > 1$, so ist

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \delta$$

$$\text{und } n \gamma_{SG} = n \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \delta_1$$

$$\text{oder } n (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LG} \cos \delta_1$$

daraus folgt

$$\gamma_{LG} \cos \delta = \frac{\gamma_{LG} \cos \delta_1}{n}$$

$$\cos \delta_1 = n \cos \delta$$

Ist $\delta < 90^\circ$, liegt also Netzfähigkeit vor, so muß bei wachsenden $n \cos \delta$ auf einen Wert > 1 ansteigen, das heißt, die Benetzung wird vollkommen. Ist dagegen $\delta > 90^\circ$, so erhöht wachsendes n den negativen Wert von $\cos \delta$ und vergrößert δ , setzt also die Netzfähigkeit herab. Mit anderen Worten: Durch Aufrauhung wird die Benetzbarkeit in unterschiedlichen Richtungen beeinflusst. Während eine relativ leicht benetzbare Fläche nach der Aufrauhung noch leichter benetzt werden kann, wird dieser Vorgang bei einer primär schwer benetzbaren Fläche noch ungünstiger (DE BRUYNE, 1957). Experimente von CASSIE und BAXTER (zit. bei 17) weisen das auch nach. Sie zeigten, daß der Kontaktwinkel eines Wassertropfens auf einer glatten Paraffinoberfläche um 110° liegt. Nach Aufrauhern der Paraffinschicht nimmt er Werte bis zu 140° an. Auch PARKER und SMOLECHOWSKI (zit. bei 8) konnten beweisen, daß die Oberflächenrauigkeit oder Kapillarität das Benetzen oder Spreiten begünstigen kann.

Bei ihren Versuchen arbeiteten sie mit einem Blech, d.h. die Seitenwände der Rillen bildeten einen Spitzen, einen rechten und einen stumpfen Winkel. Wurde dieses Blech nun in flüssiges Silber getaucht, so stieg die Benetzung mit kleiner werdendem Winkel der Seitenwände. Auch SCHWARZ und SCHLEGEL (1963) kamen zu gleichen Ergebnissen. Sie untersuchten unter anderem die möglichen Formen der Oberflächenvertiefungen und konnten zeigen, daß die prismatische Form die besten Benetzungsergebnisse gegenüber konischen, zylindrischen und kugeligen Formen aufwies.

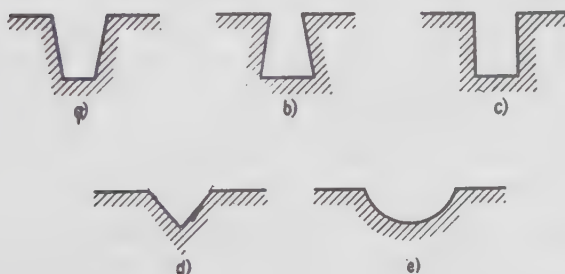


Abb. 4 : Mögliche Formen der Oberflächenbeschaffenheit
(zit. bei SCHWARZ/SCHLEGEL)

Diese Vertiefungen wirken wie Kapillaren und der Klebstoff wird in die Kapillaröffnungen hineingezogen. Dabei kann es aber zur Kompression der in den Rillen befindlichen Luft kommen, so daß der Klebstoff nicht völlig benetzen kann. Ob nun eine Benetzung stattfindet oder nicht, ist schließlich von der Summe des Prismenneigungswinkels φ und des Kontaktwinkels φ abhängig.

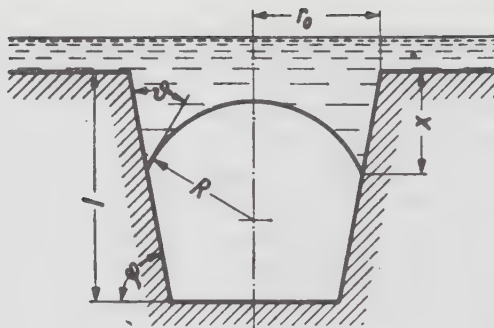


Abb. 5 : Schematische Darstellung der tatsächlichen Oberflächenbenetzung (zit. bei SCHWARZ/SCHLEGEL, 1963)

Rauhtiefe	ℓ
Eindringtiefe des Klebstoffs	x
Kontaktwinkel	δ
Neigungswinkel	φ

Es wird benetzt, wenn $\varphi + \delta < 180^\circ$, die Benetzung tritt sobald $\varphi + \delta > 180^\circ$ sind. Je größer der Neigungswinkel φ ist, um so geringer ist die Eindringtiefe des Adhäsivs in die Oberflächenvertiefungen. Die Ausnutzung der wahren Oberfläche des festen Stoffes wird deshalb immer geringer.

Diese Erkenntnisse wurden in der Technik bei Klebungen schon lange angewandt.

BUONOCORE (1955) reinigte als einer der Ersten die Zahnoberflächen mit Bimsstein, bevor er Kunststofffüllungsmaterial darauf brachte. Inzwischen wurde diese Behandlung mit Putzmitteln von zahlreichen Autoren als erster Reinigungsvorgang angewendet (NEWMAN und Mitarb., 1968; BUONOCORE, 1970; NEWMAN und Mitarb., 1971; LASWELL und Mitarb., 1971).

Obwohl dadurch sicherlich schon eine Entfernung des Schmelzoberhäutchens und eine gewisse Aufräuhung der Oberfläche erreicht werden konnte, hatte dies aber zu keiner annähernd bleibenden Adhäsion geführt. NEWMAN und Mitarb. (1968) wiesen zwar anhand von Messungen des Kontaktwinkels nach, daß auch allein schon durch eine Behandlung der Zahnoberfläche mit Bimsstein eine physikalische Veränderung der behandelten Fläche eintritt, die zu einer besseren Benetzung führt. Sie zeigten bei ihren Untersuchungen, daß der Kontaktwinkel für Wasser auf einer unbehandelten Schmelzfläche von 50° auf 35° nach Reinigung sich verkleinerte. Später konnten NEWMAN und FACQ (1971) von mikroskopischen Untersuchungen berichten, bei denen sie Risse und Grübchen an Zähnen, die mit Bimsstein vorbehandelt waren, fanden. Die von LEE (1969) durchgeführten Kontaktwinkelmessungen, licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen, zeigten ebenfalls, wie schwierig es ist, allein durch mechanische Reinigung den Schmelz von Gewebe- und Schmelzresten zu befreien. Bei einer Bearbeitung mit Karborund- bzw. Diamantschleifern werden Kollagen und Späne vom Hydroxylapatit über die spätere Klebefläche geschmiert. Dieser Arbeitsgang bewirkt jedoch eine gleichzeitige Aufräuhung der Oberfläche, woraus eine bessere Benetzung und die damit verbundene größere Haftung resultieren kann. Zum anderen wird die molekulare Struktur der Oberfläche aktiviert.

2.4.2. Vorbehandlung des Schmelzes mit Säuren =====

Bei der alleinigen Vorbehandlung des Schmelzes mit Bimsstein ist also keine dauernde adhäsive Bindung mit den uns gegenwärtig zur Verfügung stehenden Materialien im

Munde zu erwarten. Dagegen zeigte die Einwirkung von verschiedenen anorganischen und organischen Säuren auf der Schmelzfläche eine signifikante Verbesserung der Adhäsion (LEE und Mitarb., 1971; GWINNET und MATSUI, 1967; GWINNET, 1973; NEWMAN und FACQ, 1971; RETIEF, 1970; BUONOCORE und Mitarb., 1968). GWINNET und BUONOCORE (1965) erklären die ansteigende Adhäsion nach Säurebehandlung des Schmelzes durch folgende Faktoren :

- steigende Rauigkeit infolge Entkalkifizierung
- alte reaktionslose und träge Schmutzteilechen werden beseitigt, es entsteht eine reaktionsfreudige Oberfläche
- Entfernung organischer Verschmutzungen
- Adsorption von hochpolymeren Phosphatgruppen bei Ätzung mit H_3PO_4 .

Nach der Säurebehandlung wird die gewöhnlich hydrophobe niedrigerenergetische Zahnoberfläche hydrophil und hochenergetisch und zum anderen steigt der Rauigkeitsgrad infolge der Ätzwirkung. Beides ermöglicht ein gesteigertes Spreiten des Adhäsivs.

Die oberflächliche Entkalkifizierung ist das Ergebnis der Reaktion des Wasserstoffions der Säure mit dem Hydroxylapatit.



Das entstandene Phosphation liegt in saurer Form vor. GRAY (1962) hat umfangreiche Untersuchungen über den Einfluß der Säuren auf die Löslichkeit des Schmelzes veröffentlicht. Er ermittelte die initiale Löslichkeit des Schmelzes in Milchsäurepuffer durch die Differentialmethode als Funktion von pH und Milchsäurekonzentration bei 37° C und bei einer Agitationsrate von 3,560 rpm/min. Die Löslichkeitsrate steigt an, sowie der pH abfällt oder die Milchsäure-

konzentration ansteigt. Das Kalzium und die Phosphate lösen sich im gleichen Verhältnis auf, wie sie im Schmelz vorkommen. Auch bei steigender Temperatur erhöht sich die Löslichkeitsrate. Bei einer Temperaturerhöhung von z.B. 27°C auf 37°C wächst sie um 20 %. Diese Feststellung ist für unsere Untersuchungen besonders wichtig, sowohl für in vitro-, als auch in vivo-Versuche. Bei Bewegung der Säure auf dem Schmelz wird die Löslichkeitsrate ebenfalls größer. GRAY steigerte in seinen Untersuchungen die Bewegungs- bzw. die Fließgeschwindigkeit der Säure auf dem Schmelz und konnte dementsprechend immer eine Löslichkeitssteigerung beobachten. Auch diese Erkenntnis ist bei der Versuchsausführung von praktischem Nutzen. KOULORIDES und BUONOCORE (1961) wiesen darauf hin, daß auch die in ihrer Wertigkeit verschiedenen Säuren einen unterschiedlichen Lösungseffekt aufweisen. Monobasische Säuren haben im untersuchten pH-Bereich keinen oder nur geringen, zweibasische Säuren einen mässigen Effekt, während dreibasische Säuren und EDTA stark wirksam sind. Die große Löslichkeit durch EDTA bzw. Zitronensäure wird auf die Bildung kalziumhaltiger Komplexe durch die Säuren zurückgeführt. Durch die gleichzeitige Anwesenheit einer anderen polaren Gruppe (z.B. OH^- , NH_2^+) in der Säure wird die Löslichkeitsrate gesenkt, auch ihre Stereostruktur hat einen Einfluß. Es wird angenommen, daß die die Löslichkeit senkenden Ionen eine Schale um die Schmelzkristalle bilden bzw. an die Oberfläche gebundene Komplexe, wodurch die für die Auflösung notwendigen Diffusionsprozesse eine Störung erleiden.

POOLE und JOHNSON (1967), HOFMAN und Mitarb. (1969) untersuchten elektronenmikroskopisch Schmelz, der mit verschiedenen basischen Säuren geätzt war. Die Schmelzflächen wurden parallel und senkrecht zur Prismenverlaufsrichtung präpariert. Die senkrecht zu den Prismen verlaufende Oberfläche

war stärker demineralisiert als die parallel verlaufende. Alle Säuren lösten mehr oder weniger die axialen Prismenköpfe, so daß die Oberfläche eine Honigwabenstruktur erhielt. Die parallel zu den Prismen angeätzte Oberfläche zeigte Grate und Mulden. Dagegen löste EDTA vorzugsweise die peripheren Anteile der Prismen. Die axialen Prismenanteile waren kaum verändert. GWINNET (1971) grenzt den Ort des Angriffs der Säuren nicht so streng ab. Seine Untersuchungen zeigen, daß auf dem gleichen Zahn mit dem selben Conditioner sowohl die Prismenkerne als auch ihre Peripherie in dem gleichen Grad angelöst, aber auch keinerlei Prismenmuster zu sehen sein können.

GWINNET und MATSUI (1967), BUONOCORE, MATSUI und GWINNET (1968) waren der Meinung, daß neben besserer Benetzung auch mechanische Retension des Adhäsivs am konditionierten Schmelz eine intensivere Haftung bewirkt. Sie fanden mikroskopisch und ultramikroskopisch nach Entmineralisierung des Schmelzes an der Grenzfläche Schmelz/Klebstoff fadenförmige freilegende Fortsätze. Ihre Herkunft wurde dem flüssigen Monomer zugeschrieben, das in die Grenzbezirke und Kerne der Prismen eingedrungen und dort polymerisiert war. Ein derart eindringender Kunststoff kann die kristallinen Komponenten des Schmelzes einkapseln und eine wirksame und andauernde mechanische Bindung herbeiführen. Diese fadenförmigen "tags" hatten eine Länge von 15 - 10 μ . Bei nicht mit Säure behandelten Proben ergab sich eine schwächere Bindung ohne die beschriebenen Fortsätze. LEE und SWARTZ (1971) bestätigten diese Ergebnisse und konnten nach einjähriger Wasserlagerung noch 90 % der ursprünglichen Adhäsionskraft messen. Sie benutzten 50 %ige H_3PO_4 , die die Zahnstruktur nach ihrer Meinung stärker und schneller angreift als die Zitronen-

säure. ELLISON (1968, zit. bei 33) ätzte dagegen mit Zitronensäure und fand beträchtlich niedrigere Bindungswerte bei einer H_3PO_4 -Konditionierung nach siebentägiger Wasserlagerung im Gegensatz zur Zitronensäurevorbehandlung.

Von GWINNET (1971) wurden verschiedene Säuren hinsichtlich der Art und des Ausmasses der histologischen Veränderungen, die sie im Schmelz hervorrufen, untersucht. Es hat sich gezeigt, daß einige Säuren unannehmbar aufgrund ihrer großen Zerstörung der Zahnhartsubstanz sind, wie z.B. die Salzsäure. Einige fördern fortdauernde und langsamverlaufende Veränderungen und sind deshalb klinisch nicht annehmbar, wie z.B. das gelierende EDTA.

LEE (1969) benutzte ebenfalls diese adhäsionsverbesserten Standardsubstanzen, um Hydroxylapatitreste zu entfernen. Sie können jedoch keine kollagenen Gewebereste entfernen. Um das Kollagen anzugreifen, verwandte LEE natürliche Enzyme, die Amide und Peptidbindungen hydrolysieren.

Diese oberflächliche demineralisierende und aufrauhende Wirkung der Säuren kann durch Behandlung mit Bimsstein und Wasser wieder rückgängig gemacht werden. Es entsteht wieder die hydrophobe unverletzte Schmelzoberfläche wie vor der Behandlung, und nur eine Spur der Netzwerkstruktur des Schmelzes ist noch zu erkennen (NEWMAN und FACQ, 1971; GLANTZ, 1969; MIURA und Mitarb., 1971; NEWMAN, SNYDER, WILSON, 1968; ALBERT, GRENOBLE, 1971). Schließlich bestätigen auch schon die Untersuchungen von KLEES / KLEES (1958) und LENZ / MÜHLEMANN (1963), daß nach Entfernen der Klebung das verlorengegangene Schmelzoberhäutchen vollkommen durch den Speichel regeneriert wird und der Schmelz wieder in seiner ursprünglichen Form vorliegt.

2.4.3. Silanbehandlung des Schmelzes

=====

Haftvermittler bzw. Kupplerreagenzien können infolge ihres besonderen chemischen Aufbaus einmal eine Bindung mit dem anorganischen Anteil der Zahnhartsubstanz und zum anderen mit dem organischen Kunststoff eingehen, so daß über die mechanische Adhäsion und Adsorption hinaus eine weit engere Verbindung Schmelz / Adhäsiv zustande kommen kann. Die Verwendung dieser Reagenzien, insbesondere der Silane und hier wiederum das γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan ist in der Zahnheilkunde nicht neu. Es sei z.B. an die Arbeiten von SEMMELMAN und KULP (1968) und MYERSON (1969) erinnert, die über die Verbindung von silanisierten Porzellanzähnen mit Methacrylprothesenbasen berichten. Von BREUSTEDT und FELGENTREFF (1972) werden die Aussagen naturwissenschaftlicher Arbeitsgruppen über die chemischen Vorgänge bei der Haftvermittlung analysiert, wobei diese im allgemeinen der Meinung sind, daß das Silan unter Wasserabspaltung mit den Hydroxylgruppen des $\text{Si}(\text{OH})_4$ des Porzellans reagiert. Die Verbindung mit dem Acrylkunststoff wird als Copolymerisation mit der γ -Methacrylgruppe des Silans gesehen. Es ist vorstellbar, daß die Hydroxylgruppen des Hydroxylapatits in der gleichen Art mit dem Silan reagieren. Die Abb. 6, von LEE (1969) entnommen, soll dies verdeutlichen.

Anhaltspunkte dafür, daß auf jeden Fall nach Silanisierung des Hydroxylapatits eine festere Bindung mit dem Kunststoff erzielt wurde, lieferten PATRICK und Mitarb. (1968). Sie verwendeten bei ihren Versuchen polyamingehärteten Epoxidharz als Füllungsmaterial, in welches zerkleinerter Rinderhydroxylapatit eingelagert wurde.

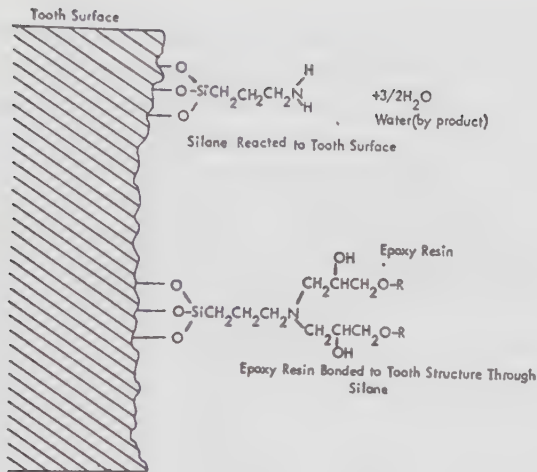


Abb. 6 : Möglicher Mechanismus der Verbindung von Schmelz und Kunststoff durch Haftvermittlung

Durch die Vorbehandlung des Rinderschmelzes mit Amino-propyltriäthoxisilan in Hexan zeigte der Füllungkunststoff eine niedrige Wasseraufnahme. Im Gegensatz dazu war das Gemisch aus Epoxidharz und unbehandeltem Hydroxylapatit nicht wasserbeständig. Zusätzlich benetzten sie auch die präparierte Kavität mit dem Haftvermittler und erhielten so die bessere Scherfestigkeitswerte als ohne Imprägnierung. Die adhäsive Verbindung war im Vergleich zu unbehandelten Proben temperatur- und feuchtigkeitsresistent, da das Silan wie eine Dichtung gegenüber Feuchtigkeitsfluß von innen nach außen und umgekehrt wirken soll. LEE (1969), TARUMI und NAKAGAWA (1969) (zit. bei 38) und MIURA und Mitarb. (1971) berichteten ebenfalls

von Füllungsmaterialien, welche, auf silanisierte Schmelzflächen aufgebracht, eine dichte und weitestgehend feuchtigkeitsbeständige Verbindung zeigte. Die Festigkeit nach Wasserlagerung war nach übereinstimmenden Ergebnissen der zuvor erwähnten Autoren signifikant höher als ohne Vorbehandlung. MIURA und Mitarb. (1971) behandelten den Schmelz ebenfalls mit Methacryloxypropyltrimethoxisilan, vertreten aber im Gegensatz zu BREUSTEDT und FELGENTREFF die Ansicht, daß dieses eine Reaktion mit den Calciumionen der Schmelzfläche eingeht.

3. E i g e n e V e r s u c h e =====

3.1. P r o b l e m s t e l l u n g =====

Ausgehend von eigenen früheren Ergebnissen (KAISER, 1973) sollen in der vorliegenden Arbeit die Composites Nuva-Seal/Nuva-Fil und Restodent unter bestimmten Gesichtspunkten gegenübergestellt werden.

Es wurde von folgenden Ergebnissen ausgegangen :
Nur die komplexe Vorbehandlung der Schmelzklebfläche kann eine verbesserte und dauerhaftete Bindung des Adhäsivs erbringen.

Unter der komplexen Vorbehandlung verstehen wir :

- a) grobes Aufrauen der Schmelzfläche
- b) Ätzen mit Phosphorsäure
- c) Silanisieren der Schmelzfläche

Zum anderen konnte für die zahnärztliche Praxis eine allgemeine und unkomplizierte Anwendungsvorschrift für die Verwendung von adhäsiven Materialien auf vorbehandelten Zahnhartsubstanzoberflächen gegeben werden.

In den jetzigen Untersuchungen werden die Adhäsive Nuva-Seal/Nuva-Fil und Restodent verwandt. Es wurde die Adhäsion zum Schmelz bei dem Nuva-System als auch bei Restodent geprüft, wenn die Klebefläche wie vom Werk angegeben vorbehandelt war.

Dann sollte die Haftfestigkeit der Adhäsive an komplex vorbehandelten Schmelzflächen gegenübergestellt werden. Für die Aussage über die Haftung des Nuva-Systems und des Restodent an vorbehandelten Schmelzflächen unter Bedingungen, die dem Mundmilieu nahe kommen, erschienen Alterungsversuche des geklebten Systems notwendig. Es wurde auf die von BUONOCORE und Mitarb. (1973) angegebene Methode zurückgegriffen.

Weiterhin soll die Bindungsfestigkeit des Nuva-Seal mit dem Nuva-Fil beurteilt werden.

Die Adhäsion wurde durch Scherbelastungen gemessen, da diese Belastungsrichtung den häufigsten Beanspruchungen beim Kauen entspricht.

Zum Schluß wird noch auf einige Beispiele der praktischen Anwendung eingegangen.

3.2. M a t e r i a l u n d M e t h o d i k =====

3.2.1. N u v a - S y s t e m =====

Das Nuva-System wird von DE TREY hergestellt. Das Neue dieses Systems ist das Vorliegen in einer flüssigen und

festen Konsistenz. Die Grundlage des Nuva-Seal als auch des Nuva-Fil ist der BOWEN-Kunststoff. Die Armierungsstoffe des Nuva-Fil sind feingekörnt (1-15 my) und silanisiert. Sie bestehen aus Lithium-Aluminiumsilikat und stellen 80 % des Composite-Füllungsmaterials. Neu ist weiterhin ein UV-sensibler Aktivator, so daß nur durch die UV-Strahlung der Nuva-Lite die Polymerisation einsetzt. Die Durchdringungstiefe der Strahlen beträgt 1 - 1,5 mm.

Die chemischen und physikalischen Daten des Nuva-Systems :

a) Nuva-Fil

Polymerisationsschrumpfung	0,32 %
Wärmeausdehnungskoeffizient	$26,6 \cdot 10^{-6} \text{ ppm/}^{\circ} \text{C}$
Wasseraufnahme (Quellung)	0,66 %

b) Nuva-Seal

Polymerisationsschrumpfung	2,0 %
Wärmeausdehnungskoeffizient	$32 \cdot 10^{-6} \text{ ppm/}^{\circ} \text{C}$
Wasseraufnahme	nicht angegeben

3.1.2. Restodent =====

Bei dem von LEE Pharmaceuticals hergestellten Restodent handelt es sich um ein Composite, welches ebenfalls aus dem BOWEN-Kunststoff mit silanisierten anorganischen Armierungsstoffen hergestellt wurde.

Das Polymer liegt als Pulver vor und wird mit einem Tropfen Monomer angeteigt. Die Polymerisation beginnt mit dem Vermischen der beiden Komponenten und ist nicht vom Zahnarzt steuerbar.

Die für den Halt am Schmelz wichtigen physikalisch/
chemischen Daten des Restodent :

Polymerisationsschrumpfung	0,60 %
Wärmeausdehnungskoeffizient	30 ppm/°C
Wasseraufnahme	0,74 %

3.2.3. Herstellung der Prüfkörper =====

In den Versuchen wurde auf die vorbehandelte Schmelzfläche das Adhäsiv in definierter Größe aufgebracht. Es ist notwendig, immer wieder gleich große Flächen miteinander zu verbinden, da die zu errechnende Haftfestigkeit ein Quotient aus Scherbelastung und Fläche ist. Zu diesem Zweck wurden aus **Edelstahl** kleine Hohlzylinder mit einem Durchmesser von 3 mm hergestellt. In diese wurde das Adhäsiv gefüllt und auf der Schmelzklebefläche adaptiert.

Der Schmelzprüfkörper wurde aus frisch extrahierten Zähnen, die zuvor in physiologischer Kochsalzlösung gelagert waren, gearbeitet. Zuerst wurden mit einer Kreissäge die Wurzeln abgetrennt und die Kronen halbiert.

Nachdem die Prüfkörper derart hergestellt waren, wurde nunmehr die Schmelzoberfläche entsprechend der Fragestellung der Untersuchungen einer vorherigen Behandlung unterzogen.

Für die **e r s t e** und **v i e r t e** Versuchsreihe wurde der Schmelz an einer Sandpapierscheibe (150 C) plangeschliffen, danach gründlich mit Wasser und Bürste ge-

reinigt, anschließend getrocknet, danach für 1 Minute mit dem Nuva-Conditioner geätzt und wiederum mit Wasser abgespült und getrocknet.

Die z w e i t e und f ü n f t e Reihe unterschied sich von den oben beschriebenen dadurch, daß zusätzlich die Schmelzfläche für 5 Minuten mit einer essigsäuren 1%igen γ -Methacryloxypropyltrimethoxisilanlösung mit einem pH von 3,5 bis 4 bei Zimmertemperatur behandelt wurde. Das hydrolysierte Silan wurde danach mit einem Luftbläser entfernt. Bereits geklebte und auf Scherfestigkeit geprüfte Probekörper, aber auch die Erfahrungen aus früheren eigenen Versuchen, ergaben eine deutliche Überlegenheit der Silanbehandlung der Klebeflächen.

Deshalb wurde in den Reihen d r e i und s e c h s bei der Alterung nur diese Methode angewandt.

3.3.4. K l e b e n d e r P r ü f k ö r p e r

Bei den Versuchsreihen 1, 2, 3 wurde auf die entsprechend vorbehandelte Schmelzfläche Nuva-Seal mit einem Pinsel aufgetragen und mit der Nuva-Lite 1 Minute polymerisiert. Anschließend wurde der mit Nuva-Fil gefüllte Hohlzylinder ($\varnothing$ 3 mm) auf der versiegelten Schmelzfläche fixiert und mit einem Stopfer ($\varnothing$ 3 mm) das Adhäsiv adaptiert und wiederum 1 Minute mit UV-Licht gehärtet.

Im Unterschied wurde bei den Reihen 4, 5, 6 Restodent angewandt. Es liegt als Pulver und Flüssigkeit vor. Der Kleber wurde in dünnflüssiger Konsistenz, ohne jedoch das angegebene stöchiometrische Verhältnis der Komponenten zu

vernachlässigen, angeteigt. Da das Restodent durch die schnell einsetzende Polymerisation viskös wird und die Benetzungsvorgänge dadurch stark gemindert werden, konnten nur zwei Hohlzylinder mit einem Mal Anteigen gefüllt und auf die Schmelzfläche geklebt werden. Eventuell hervorquellende Überschüsse wurden nach Erhärten des Adhäsivs mit einem Skalpell entfernt.



Abb. 7 : geklebte Prüfkörper

3.2.5. Alterung der Prüfkörper =====

Die Prüfkörper der Reihen 3 und 6 wurden einer Kurzzeitalterung nach BUONOCORE und Mitarb. (1973) unterzogen, um so Aussagen über die Haftfestigkeit bei thermischer Beanspruchung im wässrigen Milieu zu machen.

Dazu wurden die geklebten Schmelz-Kunststoff-Körper acht Stunden lang in Wasser gekocht und dabei in Abständen von einer Stunde für eine Minute in Eis abgeschreckt.

3.2.6. H a f t f e s t i g k e i t s p r ü f u n g =====

Die Haftfestigkeit der Klebung wurde an der ROELL und KORTHAUS - Universalprüfmaschine Modell RK 1000 untersucht. Es ist eine moderne Präzisionszug- und Druckprüfmaschine für kleine Belastungen (Standort : Institut für Polymere der Philipps-Universität Marburg an der Lahn).

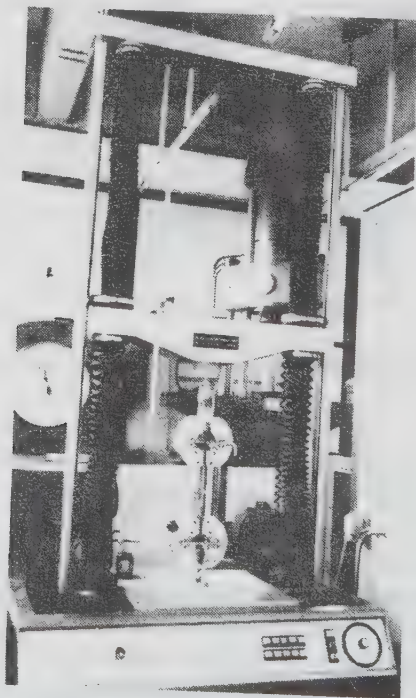


Abb. 8 : Universalprüfmaschine RK 1000

Zu diesem Zweck wurden die Prüfkörper in ein konstruiertes Zusatzgerät eingespannt. Es handelt sich dabei um eine Messingschiene mit Bohrungen, in welche der aufgeklebte kleine Stahlzylinder des Prüfkörpers bis zur Klebefläche eingeschoben werden konnte und damit gut fixiert war.

Der aus der Vorrichtung hervorragende Schmelzkörper wurde durch Vorbeigleiten einer gewinkelten Schiene abgesichert, wie die Abb. 9 es verdeutlicht.



Abb. 9 : Universalprüfmaschine RK 1000 mit eingespanntem Zusatzgerät und Prüfkörper.

Der Vorschub der aneinandergleitenden Schienen war 50 mm/min. An einem Schreibgerät konnte die angewendete Kraft abgelesen werden.

4. E r g e b n i s s e =====

Versuchsreihe : 1

15 Versuchskörper, bei denen die Schmelzflächen durch Aufrauung mit einer Sandpapierscheibe (150 C) und durch Nuva-Conditioner (50 %ige Phosphorsäure) vorbehandelt waren, zeigten eine mittlere Reißfestigkeit von 48 kp/cm^2 mit einer Standardabweichung von $\sigma = 22 \text{ kp/cm}^2$.

Diese große Streuung konnte mit einer Analyse der Bruchflächen erklärt werden. Es wurden unterschiedliche Bruchbilder beobachtet :

1. Bei idealer Klebung trat der Bruch zwischen dem Schmelz und der Nuva-Sealschicht auf. Die Bruchstelle war matt.
2. Bei schlechter Klebung trat der Bruch zwischen der Nuva-Sealschicht und dem Nuva-Fil auf. Der Schmelz war dann noch vollständig von der glänzenden Nuva-Sealschicht bedeckt.
3. Im allgemeinen erfolgte die Trennung zum Teil zwischen Schmelz und Nuva-Seal, aber auch in der Schicht zwischen dem Nuva-Seal und Nuva-Fil. Charakteristisch war eine teilweise matte als auch glänzende Abrißfläche.

Die ideale Trennung zwischen Nuva-Seal und Schmelz wurde in keinem Fall erreicht. Bei allen Proben war die Klebefläche sowie matt als auch glänzend. Erfolgte die Ab-

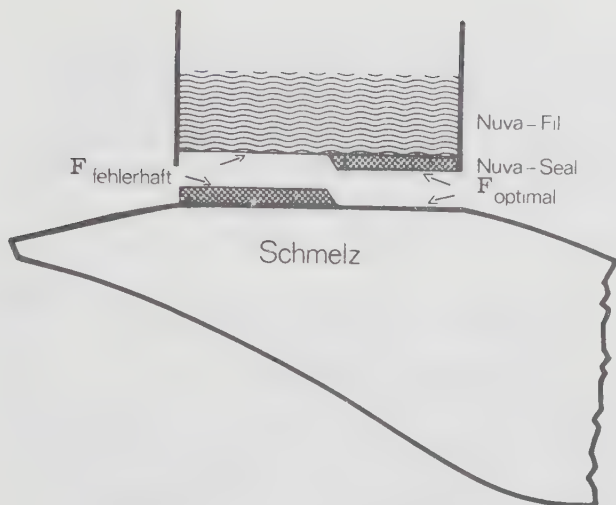


Abb. 10 : Schematische Darstellung der Bruchstelle
zwischen Schmelz/Nuva-Seal und Schmelz/Nuva-Fil

scherung zu einem hohen Prozentsatz zwischen Schmelz und Nuva-Seal (matte Abrißfläche), so war die Haftfestigkeit entsprechend hoch.

Der idealen Klebung kann ein Scherspannungswert τ optimal zugerechnet werden.

Der schlechten Klebung (glänzende Fläche) wird ein Scherspannungswert τ schlecht zugeordnet.

Diese Werte werden aus dem Bruchflächenbild wie folgt abgeschätzt :

Bei dem höchsten Wert von 87 kp/cm^2 betrug die matte Abrißfläche (F_{optimal}) ungefähr 85 %. Daraus folgt eine ideale Haftfestigkeit von annähernd $\tau_{\text{optimal}} = 100 \text{ kp/cm}^2$, was mit dem vom Herstellerwerk angegebenen Wert gleichkommt. Bei dem niedrigsten Wert von 14 kp/cm^2 war nur

ungefähr 10 % matte Abrißfläche sichtbar, 90 % der Klebefläche waren noch von der glänzenden Nuva-Seal-schicht bedeckt. Nimmt man nun den Fall des völlig fehlerhaften Abrisses an, so müßte die Kraftaufwendung einer Trennung in diesem Fall nur 5 kp/cm^2 betragen.

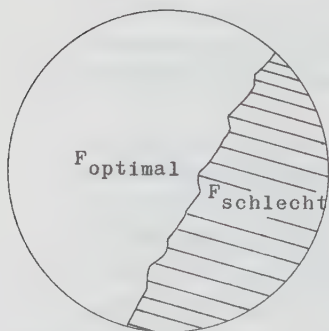
$$\tau = 0,9 \cdot \tau_{\text{schlecht}} + 0,1 \cdot \tau_{\text{optimal}}$$

$$14 \text{ kp/cm}^2 = 0,9 \tau_{\text{schlecht}} + 0,1 \cdot 100 \text{ kp/cm}^2$$

$$\tau_{\text{schlecht}} = 5 \text{ kp/cm}^2$$

Aus den Werten für τ_{optimal} und τ_{schlecht} läßt sich für jede nur teilweise optimale Klebung aus der gemessenen Abscherspannung berechnen, wie groß der Anteil von F_{optimal} an der Klebefläche ist.

$$\tau = \frac{F_{\text{optimal}}}{F_{\text{gesamt}}} \cdot \tau_{\text{optimal}} + \frac{F_{\text{schlecht}}}{F_{\text{gesamt}}} \cdot \tau_{\text{schlecht}}$$



$$F_{\text{optimal}} + F_{\text{schlecht}} = F_{\text{gesamt}}$$

woraus folgt :

$$\frac{F_{\text{optimal}}}{F_{\text{gesamt}}} + \frac{F_{\text{schlecht}}}{F_{\text{gesamt}}} = 1$$

Was in die obige Gleichung für τ eingesetzt ergibt :

$$\tau = \frac{F_{\text{optimal}}}{F_{\text{gesamt}}} \cdot \tau_{\text{optimal}} + \left(1 - \frac{F_{\text{optimal}}}{F_{\text{gesamt}}} \right) \tau_{\text{schlecht}}$$

nach $\frac{F_{\text{optimal}}}{F_{\text{gesamt}}}$ aufgelöst erhält man :

$$\frac{F_{\text{optimal}}}{F_{\text{gesamt}}} = \frac{\tau - \tau_{\text{schlecht}}}{\tau_{\text{optimal}} - \tau_{\text{schlecht}}}$$

$\frac{F_{\text{optimal}}}{F_{\text{gesamt}}}$ ist der errechnete prozentuale Anteil der matten Fläche an der Gesamtklebefläche. Diese errechneten Werte stimmen mit den beobachteten Bruchbildern gut überein.

In der Tabelle 1 sind die Einzelhaftwerte der Proben den Bruchbildern und dem errechneten Anteil von

$\frac{F_{\text{optimal}}}{F_{\text{gesamt}}}$ gegenübergestellt :

$\frac{F_{\text{optimal}}}{F_{\text{gesamt}}}$

Prüfkörper Nr.	Haftfestig- keit kp/cm^2	Bruchbild	$\frac{F_{\text{optimal}}}{F_{\text{gesamt}}}$
1	78		79 %
2	53		51 %
3	25		21 %
4	31		31 %

Prüfkörper Nr.	Haftfestig- keit kp/cm^2	Bruchbild	$\frac{F_{\text{optimal}}}{F_{\text{gesamt}}}$
5	75		74 %
6	45		42 %
7	61		59 %
8	87		85 %
9	22		18 %
10	39		27 %
11	31		32 %
12	70		68 %
13	14		10 %
14	39		36 %

Abb. 1 : Gegenüberstellung der Haftfestigkeit und des Bruchbildes

Dies bestätigt die Richtigkeit der Bruchflächenanalyse.

Abb. 11 stellt die Verteilung der erhaltenen Haftfestigkeiten dar :

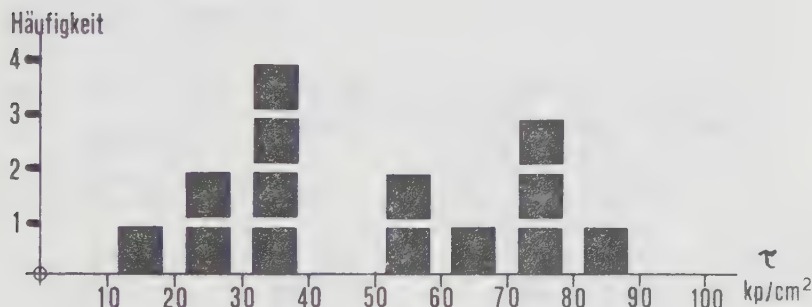


Abb. 11 : Häufigkeitsverteilung von τ

Bei den Werten zwischen 30 und 40 kp/cm^2 lag die fehlerhafte Bruchstelle in der Mitte, wogegen bei den mit 75 kp/cm^2 die fehlerhafte Bruchstelle am Rande lag.

Versuchsreihe : 2

Die Vorbehandlung unterschied sich in der Weise von Reihe 1, daß zusätzlich zur Aufrauung und Phosphorsäureätzung 5 Minuten mit einer essigsauren 1 %igen γ -Methacryloxipropyltrimethoxysilanlösung die Klebefläche betupft wurde. Hier ergab sich nach Messung an 18 Prüfkörpern eine mittlere Haftfestigkeit von 65 kp/cm^2 mit einer Standardabweichung von $\sigma = 29,8 \text{ kp/cm}^2$.

Eine analoge Bruchstellenanalyse ergab :

In keinem Fall lag die fehlerfreie Bruchstelle vor. Bei allen 18 Prüfkörpern war die Abtrennung sowohl zwischen Schmelz / Nuva-Seal als auch im Niveau von Nuva-Seal / Nuva-Fil erfolgt.

Für τ_{optimal} ließ sich abschätzen : $\tau_{\text{optimal}} = 140 \text{ kp/cm}^2$
 schlecht ergab : $\tau_{\text{schlecht}} = 14 \text{ kp/cm}^2$

Prüfkörper	Haftfestig- keit kp/cm^2	Bruchbild	$\frac{F_{\text{optimal}}}{F_{\text{gesamt}}}$
1	31		13 %
2	16		2 %
3	106		71 %
4	42		22 %
5	18		3 %
6	67		42 %
7	44		24 %

Prüfkörper	Haftfestig- keit kp/cm^2	Bruchbild	$\frac{F_{\text{optimal}}}{F_{\text{gesamt}}}$
8	29		12 %
9	51		29 %
10	90		60 %
11	98		67 %
12	75		48 %
13	72		46 %
14	109		75 %
15	99		67 %
16	55		33 %
17	70		44 %
18	99		67 %

Tab. 2 : Gegenüberstellung der Haftfestigkeit und des
Bruchbildes

Man erhält folgende Häufigkeitsverteilung von τ .

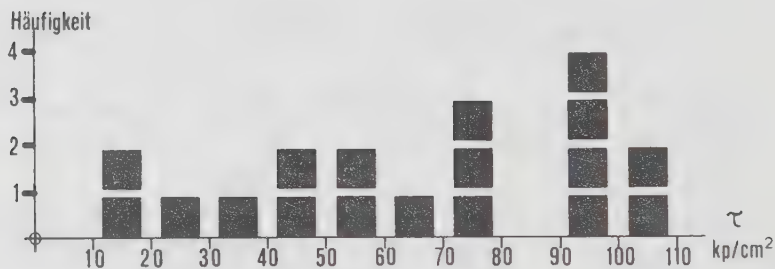


Abb. 12 : Häufigkeitsverteilung von τ

Die höchsten Reißwerte lagen vor, wenn die fehlerhafte Abrißfläche am Rande der Gesamtklebefläche lag.

Bei der Gegenüberstellung der Werte von Reihe 1 und 2 konnte eine Steigerung der Haftfestigkeit durch Silanisierung des Schmelzes festgestellt werden.

	ohne Silan	mit Silan
optimal (matte Bruch- fläche)	100 kp/cm ²	140 kp/cm ²
schlecht (glänzende Bruchfläche)	5 kp/cm ²	14 kp/cm ²

Tab. 3 : Einfluß der Silanvorbehandlung auf die Haftfestigkeit

Versuchsreihe : 3

10 Probekörper wurden nach der Versuchsanweisung von Reihe 3 vorbehandelt und ebenfalls mit dem Nuva-Composite geklebt. Nach der Kurzzeitalterung betrug der Mittelwert 105 kp/cm^2 mit einer Standardabweichung $\sigma = 5,3 \text{ kp/cm}^2$.

Die Einzelmessungen sind in der folgenden Tabelle 4 aufgeführt :

Probekörper Nr.	Haftfestigkeit kp/cm^2
1	102
2	96
3	110
4	109
5	109
6	98
7	109
8	99
9	109
10	109

Tab. 4 : Einzelmeßwerte der Haftfestigkeit

Die im Vergleich zu Reihen 1 und 2 sehr geringe Streuung der $\bar{\tau}$ -Werte war dadurch gegeben, daß unterschiedliche Bruchflächen nicht mehr vorlagen. In allen Fällen wurde eine durchgängig matte Bruchfläche beobachtet. Die noch

vorhandene Streuung ist auf Effekte wie : unterschiedliche Benetzung des Schmelzes, nicht völlig reproduzierbare Arbeitsbedingungen, Statistik u.a.m. gegeben.

Abb. 13 stellt die Häufigkeitsverteilung der Haftfestigkeiten dar.

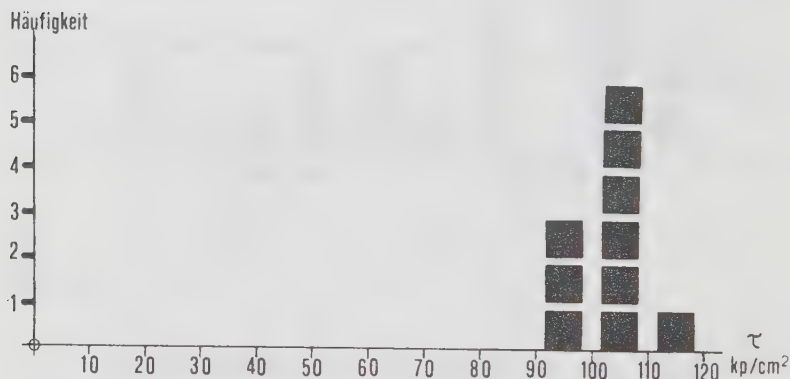


Abb. 13 : Häufigkeitsverteilung von τ

Versuchsreihe : 4

In dieser Untersuchungsreihe wurden 17 Schmelzflächen wie bei Reihe 1 (Aufrauhung, Phosphorsäure) vorbehandelt, zum Unterschied wurde diesmal Restodent als Kleber benutzt.

Die Bruchstellenanalyse ergab in jedem Fall einen Abriß zwischen Schmelz und Restodent. Das Problem von fehlerhaften Abrissen wie beim Nuva-System trat nicht in Erscheinung, da Restodent nur in einer Phase vorliegt.

Ein einheitlicher Mittelwert der Haftfestigkeit konnte bei

der Verwendung dieser Composite nicht ermittelt werden, da die werte zwei Höhepunkte aufwiesen : einmal 88 kp/cm² als Mittelwert mit der Standardabweichung $\sigma = 11,5$ kp/cm² und zum anderen 61 kp/cm² $\sigma = 4,5$ kp/cm².

In der Tabelle 5 sind die Einzelmessungen aufgeführt :

Probekörper Nr.	Haftfestigkeit kp/cm ²		
	1.Klebung	2.Klebung	3.Klebung
1	99	61	39
2	85	67	31
3	89	62	
4	91	60	
5	92	58	
6	81	63	
7		59	

Tab. 5 : Einzelmeßwerte der Haftfestigkeit

Da bei der Herstellung der Prüfkörper mit einem Mal Anteigen zwei Hohlzylinder aufgeklebt wurden, sind die höheren Werte der 1. Klebung mit dem noch dünnflüssigeren Restodent und die niedrigen Werte der 2. Klebung zuzuordnen.

Ein Probekörper der 1. Klebung konnte aufgrund von Fehlern nicht in der Auswertung berücksichtigt werden.

Es ergab sich folgende τ -Verteilung :

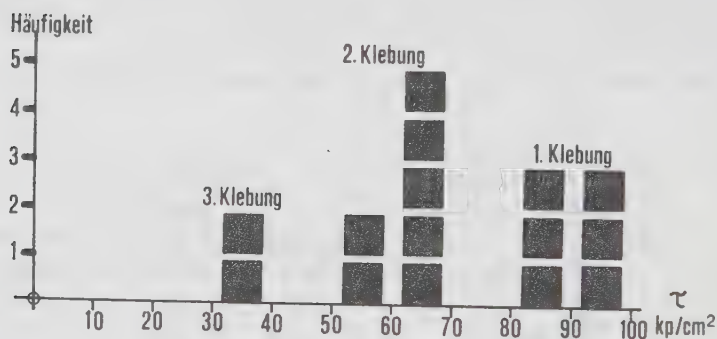


Abb. 14 : Häufigkeitsverteilung von τ

In zwei Fällen sind mit einem Mal Anteigen unter Zeitkontrolle gleich drei Probekörper geklebt worden. Abb. 15 soll den kontinuierlichen Abfall der Haftfestigkeit im Verhältnis zur Zeit deutlich machen.

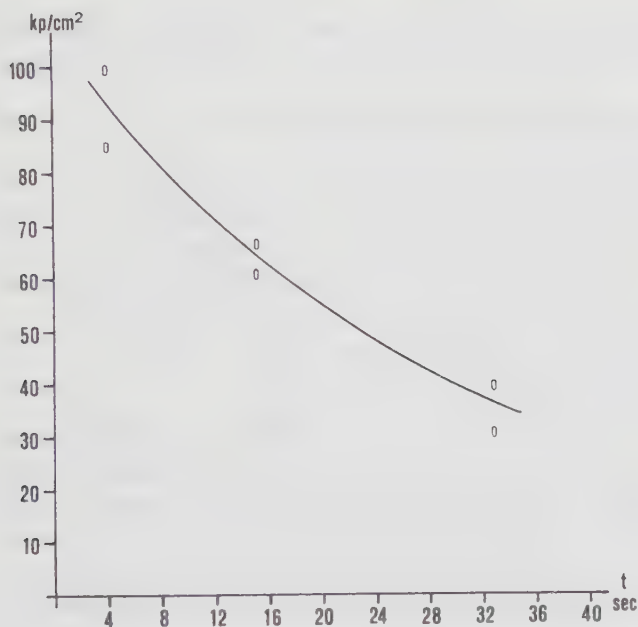


Abb. 15 : Abfall der Haftfestigkeit bei fortschreitender Polymerisation

Versuchsreihe : 5

Die Schmelzprüfkörper wurden wie für Reihe 2 vorbereitet, d.h. aufgeraut, mit Phosphorsäure und Silan behandelt. Als Composite wurde Restodent verwandt. Auch in dieser Reihe unterscheiden sich die Mittelwerte der Reißkräfte in Abhängigkeit von erster und zweiter Klebung.

Der Mittelwert der 1. Klebung betrug 106 kp/cm^2 mit einer Standardabweichung von $\sigma = 4,6 \text{ kp/cm}^2$, bei der

2. Klebung trat der Mittelwert von 71 kp/cm^2 $\approx 8,2$
 kp/cm^2 auf.

Die Einzelwerte dieser Versuchsreihe waren :

Probekörper Nr.	Haftfestigkeit kp/cm^2	
	1.Klebung	2.Klebung
1	100	57
2	100	76
3	112	79
4	108	64
5	107	69
6	111	

Tab. 6 : Einzelmeßwerte der Haftfestigkeit

Es ergab sich folgende τ -Verteilung :

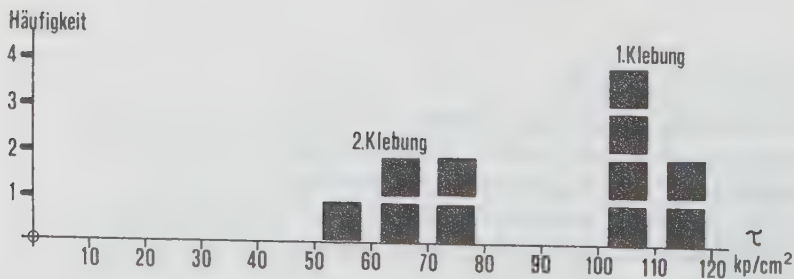


Abb. 16 : Häufigkeitsverteilung von τ

Auch bei dem verwendeten Restodent konnten die Reißwerte nach Silanbehandlung des Schmelzes gesteigert werden.

	ohne Silan	mit Silan
1.Klebung	88 kp/cm ²	106 kp/cm ²
2.Klebung	61 kp/cm ²	71 kp/cm ²

Tab. 7 : Einfluß der Silanvorbehandlung
auf die Haftfestigkeit

Versuchsreihe : 6

15 Probekörper, ebenfalls nach den Bedingungen der Reihe 5 vorbehandelt und geklebt (Restodent), zeigten nach einer Kurzzeitalterung den Mittelwert von 106 kp/cm² und eine Standardabweichung $\sigma = 3,3$ kp/cm².

In der Tabelle 8 sind die einzelnen Reißwerte ersichtlich :

Probekörper Nr.	Haftfestigkeit kp/cm ²
1	98
2	109
3	109
4	108
5	106
6	109
7	108
8	103
9	109

Probekörper Nr.	Haftfestigkeit kp/cm ²
10	104
11	108
12	105
13	108

Tab. 8 : Einzelmeßwerte der Haftfestigkeit

Die durch unterschiedliche Viskosität des Restodent bei der 1. und 2. Klebung hervorgerufenen und begründeten zwei Mittelwerte waren nicht mehr vorhanden.

Die τ -Verteilung ergab deshalb folgendes Bild :

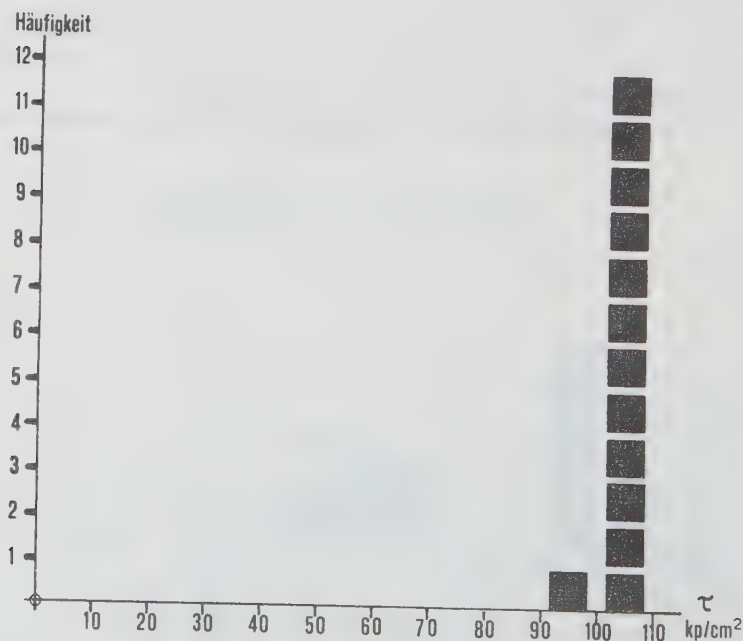


Abb. 17 : Häufigkeitsverteilung von τ

5. Diskussion der Ergebnisse

Nuva-System und Restodent, zwei auf dem Markt befindliche Composites, mit ähnlichem chemischem Aufbau, unterscheiden sich jedoch in ihrer Verarbeitungsweise und haben, nebeneinandergestellt, ihre eigene Indikation. Bei dem Nuva-System liegt der Kunststoff einmal in flüssiger, zum anderen durch Füllstoffe angereicherten viskosen Konsistenz vor. Die Idee, mit dem dünnflüssigen Nuva-Seal gut die vorbehandelte Schmelzoberfläche zu benetzen und somit überhaupt die Möglichkeit der Nahorientierung der Makromoleküle des Klebers am Hydroxylapatit des Zahnes zu erlangen und die möglichen Bindungsmechanismen (Kap. 2.2) zur Wirkung kommen zu lassen, ist neu und gut. Der Polymerisationsbeginn wird vom Zahnarzt bestimmt, denn erst durch die UV-Strahlung der Nuva-Lite wird der UV-empfindliche Katalysator aktiviert. Dies bietet die Gewähr, eine Benetzung des Klebers bei gleichbleibender Konsistenz. Das Problem ist doch, daß überhaupt nur dünnflüssige Kleber die Zahnoberfläche benetzen und nur dann sind echte Bindungen beobachtet worden. Nachteilig ist wiederum die übermäßige Polymerisationsschrumpfung bei dünnflüssigen angeteigten Klebern, woraus Randspalte resultieren. Da das Nuva-Seal nur als Haftfilm auf dem Schmelz angebracht wird, kann die Kontraktion ohne Abriß an der Gegenseite erfolgen. Auf diese polymerisierte Versiegelungsschicht wird anschließend das Nuva-Fil aufpolymerisiert, welches sich durch eine geringe Polymerisationsschrumpfung und gute physikalisch/mechanische Eigenschaften auszeichnet.

Die Versuche haben nun gezeigt, daß das in der Idee gute System Schwachpunkte in der Verbindung der beiden Kunst-

stoffkonsistenzen aufweist. Es ist in keinem Fall bei den Abrißversuchen gelungen, eine optimale Verbindung zwischen Nuva-Seal und Nuva-Fil zu erreichen. Die Verbindung ist bei dem Abscheren nie ganz zwischen dem Schmelz und dem Nuva-Seal gerissen.

In Abhängigkeit der Größe und Lage der noch am Schmelz verbliebenen Versiegelungsschicht variierte die Haftfestigkeit unterschiedlich stark. Lagen die haftenden Nuva-Sealschichten in der Mitte und war ihr prozentualer Anteil von der Klebefläche groß, so sank die Haftfestigkeit stark. Befanden sich die glänzenden Nuva-Sealreste am Rande der Klebefläche, so wurde die Stabilität weniger beeinträchtigt.

Trotz erheblichem Stopfdruck mit einem angefertigten Stempel, welcher genau die Innenmaße des Stahlzylinders aufwies, konnte keine exakte Verbindung der beiden Komponenten erreicht werden.

Bei den noch im Anhang zu beschreibenden klinischen Behandlungsfällen konnte dieser Nachteil nicht beobachtet werden, da die Beanspruchung wahrscheinlich geringer ist.

Bei den Versuchen mit der von BUONOCORE und Mitarb. (1973) beschriebenen Kurzzeitalterung ergab sich ein nicht erwarteter Effekt. Die stark variierenden Werte der Versuchsreihen 1 und 2 traten nicht mehr auf. Die Bruchstellenanalyse ergab in jedem Fall eine optimale Verbindung zwischen Nuva-Seal und Nuva-Fil. Der Abriß erfolgte immer im Schmelzniveau. Woraus zu folgern ist, daß durch das Kochen die unvollständige Polymerisation zum Abschluß gekommen ist. Die objektiven Abrißwerte der Versuchsreihe

mit Alterung lagen höher als die Werte ohne Alterung. Vergleicht man nun die theoretisch möglichen Werte der Reihe 2 (Kap. 4) mit den von Reihe 3 erreichten, so ist ein Alterungseffekt zu erkennen. Leider ist eine Fortführung der Polymerisation durch Kochen intraoral nicht möglich. Es läßt sich also schlußfolgern, daß durch die UV-Bestrahlung die Polymerisation nicht vollkommen bis zum Ende geführt wird.

Bei der Verwendung des Restodents als Kleber traten diese Schwächen nicht auf. Restodent liegt nur in einer Phase vor und der Abriß muß deshalb immer zwischen Schmelz und Kunststoff erfolgen.

Bei der Verarbeitung dieses Composites setzt die Polymerisation sofort mit dem Anteigen ein, und es muß deshalb sehr schnell der Kleber auf dem Schmelz adaptiert werden. Schon nach ungefähr 15 Sekunden, der Zeitpunkt, nach dem die Klebung des zweiten Prüfkörpers erfolgte, fielen die Haftwerte bei Reihe 4 und 5 um 30 %, bei der Reihe 4 mit der Klebung des dritten Probekörpers nach 33 Sekunden sogar um 60 %. Dieses Ergebnis zeigt, wie entscheidend die optimale Benetzung bei der Haftung ist und daß nur ein dünnflüssiger Kleber diese Voraussetzung erfüllen kann. Zieht man aus dieser Erkenntnis Schlüsse auf die zahnärztliche Praxis, so führt schon die geringste, oft nicht zu unterbindende Verzögerung zu einem starken Abfall der Haftung. Kleinste Abweichungen in der Dosierung, so z.B. zuviel Restodent-Pulver durch zu starkes Hereinpressen in den Meßlöffel oder bei Zugabe des Monomertropfens ist der fallende Tropfen kleiner als der, welcher unter Kontakt mit dem Pulver zugegeben wird, alles dies führt zu stark variierenden Werten der Haftung.

Bei dem Kurzzeitalterungsversuch mit Restodent traten keine Unterschiede zwischen der 1. und 2. Klebung in den Werten

der Haftfestigkeit mehr auf. Das heißt, daß auch bei dem schon etwas visköseren Restodent der 2. Klebung sich unter Wärme durch die Bewegung der Moleküle alle Bindungen haben nachträglich ausbilden können. Interessanterweise ist der Mittelwert der Reihe 5 (1. Klebung) und der der Reihe 6 identisch, woraus auf eine optimale Nahorientierung der Klebstoffmoleküle am Schmelz geschlossen werden muß. Der eigentlich erwartete Alterungseffekt trat auch in diesem Fall nicht ein.

Sowohl beim Nuva-System als auch beim Restodent ist durch die vorangegangene Silanbehandlung die Haftfestigkeit gestiegen.

Es müssen also zusätzlich chemische Bindungen zwischen Schmelz / Silan / Composite ausgebildet worden sein. Beim Restodent stiegen die Zerreißwerte um 20 %, beim Nuva-System um 34 %. Diese echten chemischen Bindungen werden mit großer Wahrscheinlichkeit auch eine bleibende Haftung des Composite im Mundmilieu entscheidend beeinflussen, da einige der Bindungsarten, z.B. die Wasserstoffbrückenbindung durch das polare Wasser unterwandert werden können. Durch eben diese Bindung hat man mit Hilfe der Silanbehandlung der Armierungsstoffe in den Composite eine dauerhafte Bindung zwischen den organischen und anorganischen Anteilen erreicht. So kann man annehmen, daß dieser Effekt sich ebenso bei der Verbindung von Zahnschmelz mit dem Kleber auswirkt.

5. Klinische Ergebnisse - Dokumentation von Behandlungsfällen

In dem nun folgenden Kapitel sollen die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Adhäsiven in der Zahnheilkunde aufgezeigt werden. Zugleich werden Hinweise für das praktische Arbeiten am Patienten gegeben.

5.1. Behandlungsvorschrift

- den zu behandelnden Zahn und die Nachbarzähne mit Duraphatpulver und routierenden Bürsten gut reinigen und mit Wasser abspülen.
- die zu klebende Schmelzfläche mit Diamantschleifern oberflächlich aufräumen.
- freiliegende Dentinflächen trocknen, mit Dycal abdecken und mit Nuva-Seal versiegeln (Schmelz freilassen).
- Zahn trockenlegen, es darf ab diesem Zeitpunkt kein Speichel mehr an die Klebefläche!
Auf die Taschensekretion achten!
Bei zu starker Sekretion ist auch im Oberkiefer ein Cofferdam zu legen.
- Schmelzfläche 1 Minute mit Conditioner ätzen, mit Wasser gut abspülen und mit Luft trocknen. Im Unterkiefer ist vor dem Ätzen ein Cofferdam zu legen, da sonst die Speichelumpspülung nicht zu verhindern ist.
- 5 Minuten mit der 1 %igen γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan betupfen und anschließend mit Luft gut trocknen.
- auf die so vorbereitete Klebefläche wird der Kleber aufgebracht.

5.2. B i l d d o k u m e n t a t i o n
=====

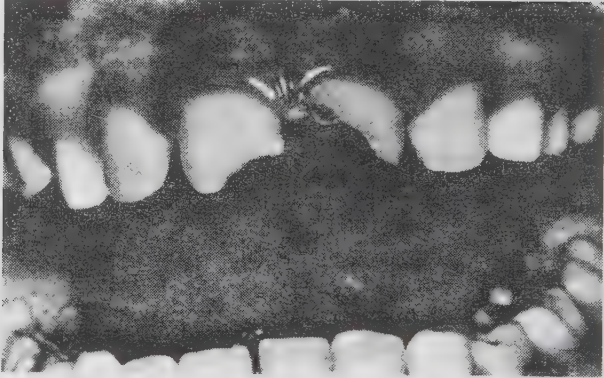


Abb. 18 : Zustand nach Unfall

1 devital

1 Schmelz-Dentin-Defekt mit unbeschädigter Pulpa



Abb. 19 : Eckenaufbauten ohne Retensionen mit Nuva-Seal und
Nuva-Fil. Zeitpunkt der Behandlung : Januar 1974

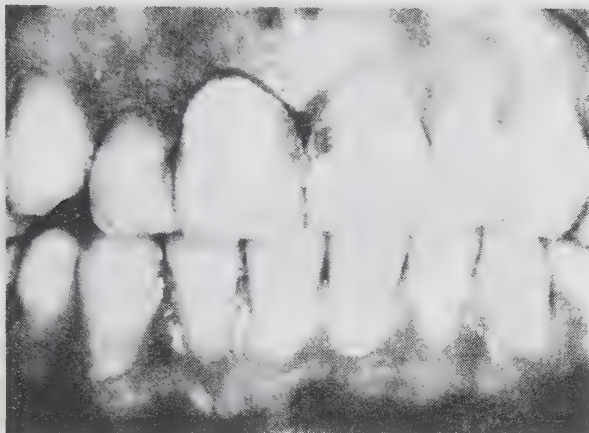


Abb. 20 : großflächige labiale Kavitäten

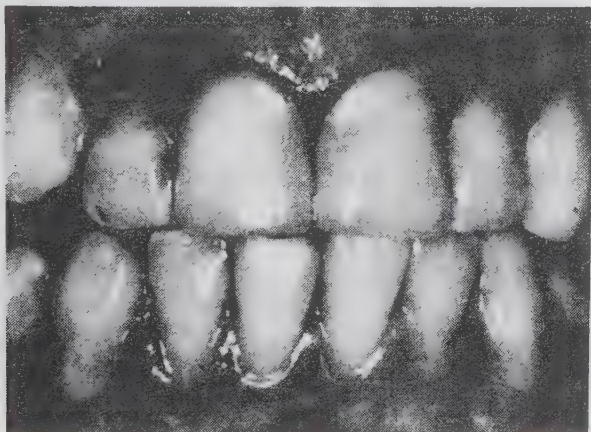


Abb. 21 : labiale Flächen mit Nuva-Seal und Nuva-Fil
überzogen.

Zeitpunkt der Behandlung : Mai 1974

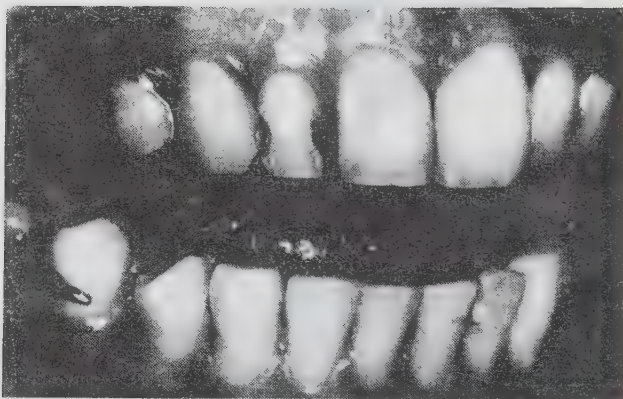


Abb. 22 : ausgedehnte approximale Defekte

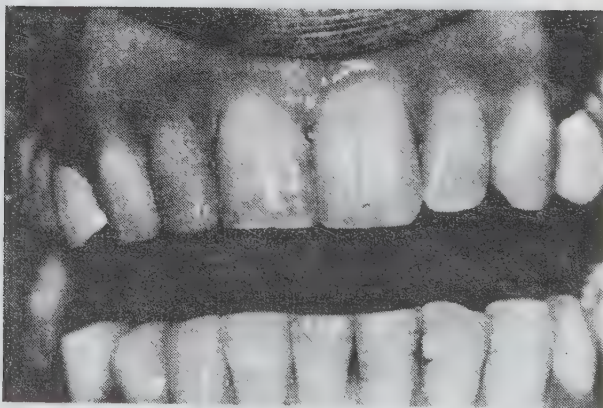


Abb. 23 : Approximal- und Labialflächen mit Nuva-Seal
und Nuva-Fil überzogen
Zeitpunkt der Behandlung : April 1974



Abb. 24 : Schmelzhypoplasien mit starken Verfärbungen

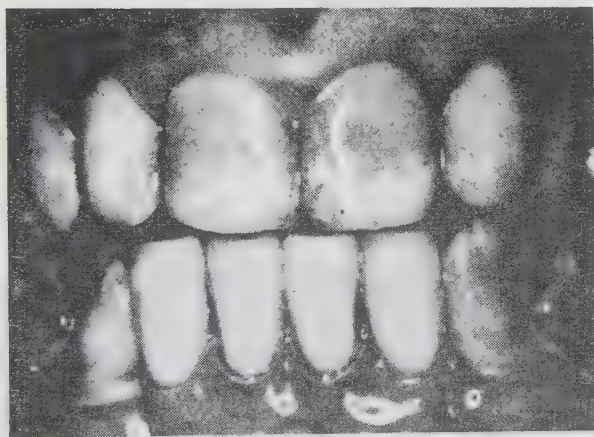


Abb. 25 : Zustand nach der Behandlung. 321/123 wurden labial
mit Nuva-Seal und Nuva-Fil überzogen.
Zeitpunkt der Behandlung : April 1974

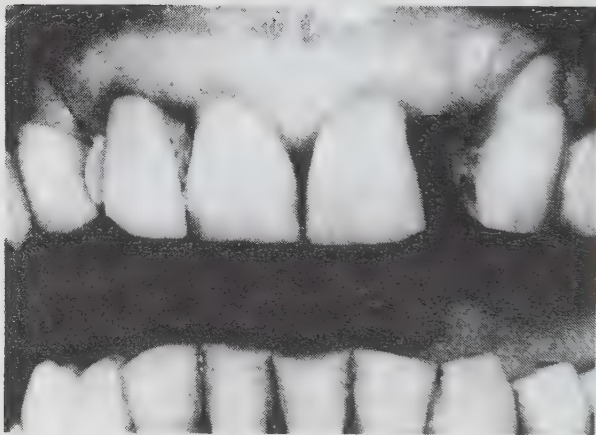


Abb. 26 : verengte Lücke bei 12



Abb. 27 : mit Restodont eingeklebtes Zwischenglied
Zeitpunkt der Behandlung : Juni 1974

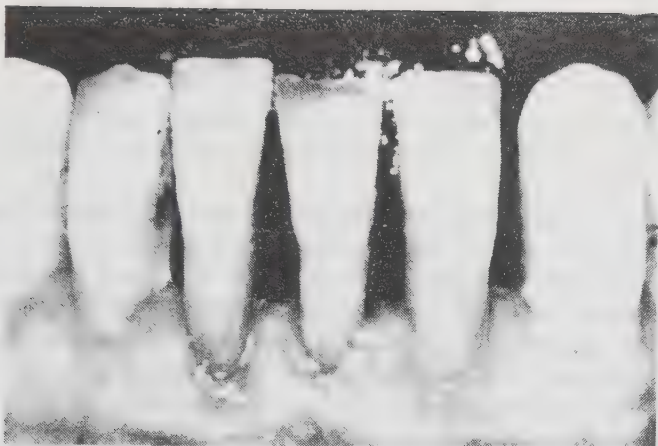


Abb. 28 : parodontal insuffizientes Restgebiß des Unterkiefers mit einem Lockerungsgrad von 2 bis 3 (ARPA)

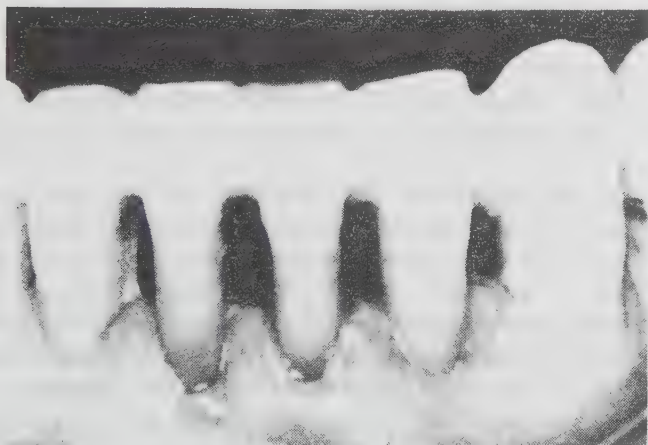


Abb. 29 : direkte Verblockung von 321/123 ohne Retensionen mit Restodont.

Zeitpunkt der Behandlung : Oktober 1974

Will man eine klinische Einschätzung geben, so muß man sagen, daß beide Materialien ihre Indikation haben.

Bei Eckenaufbauten und ausgedehnten Füllungen, wo die Zahnoberfläche voll überzogen wird, arbeitet es sich mit dem zähplastischen Nuva-Fil besser als mit dem tropfenden Restodent. Nuva-Fil läßt sich exakt in die spätere Form modellieren. Der Zeitaufwand ist durch die UV-Bestrahlung etwas größer, es entfällt jedoch fast die Ausarbeitungsphase.

Die Verwendung des Restodents hat sich dagegen bei parodontalen Schienungen und Füllungen der Klassen I und V nach BLACK bewährt. Es muß dünnflüssig tropfend verwendet werden, deshalb war es auch zum Einkleben des Zwischengliedes (Abb. 27) gut geeignet.

Das Verblenden von devitalen verfärbten Zähnen mit dem Nuva-System hat sich nicht bewährt, da dieses Material sehr transparent ist und dadurch die Aufhellung des Zahnes nicht ausreichend gelingt. Die Abb. 25 zeigt dies ebenfalls.

Für eine objektive Bewertung des Haltes der Klebungen ist der Untersuchungszeitraum von maximal 11 Monaten noch zu kurz. In Nachuntersuchungen sind keine absoluten Mißerfolge beobachtet worden. Es zeigte sich aber, daß bei Patienten mit erhöhter Taschensekretion sich das Adhäsiv in Gingivanähe zum Teil gelöst hatte. Deshalb ist von der Verwendung der Adhäsive abzuraten, wenn der Zahnschmelz nicht absolut trocken zu halten ist.

7. Zusammenfassung :

=====

Im allgemeinen Teil der Arbeit wurden die Forderungen genannt, die an ein ideales Adhäsiv gestellt werden. Darüber hinaus wurde der Entwicklungsweg der Kunststofffüllungsmaterialien aufgezeigt, insbesondere die Bestrebungen, den Randspalt so klein wie möglich zu halten.

Es wurde ausführlich auf die Theorie der Grundlage der Adhäsion zwischen Schmelz und Kunststoff eingegangen. Dazu war es wichtig, zunächst die Begriffe zu klären, die für das Arbeiten auf dem Gebiet der Adhäsion unbedingt erforderlich sind, wie die mechanische und spezifische Adhäsion. Letztere kann auf Adsorption, Chemosorption, Elektrostatik und Diffusion zurückgeführt werden. Das Wirken dieser Adhäsionskräfte wurde unter besonderer Berücksichtigung der im Munde für die Adhäsion sehr erschwerenden Bedingungen aufgezeigt.

Deshalb wurde von adhäsionsverbessernden Methoden in der Literatur berichtet. Als solche werden sowohl chemische als auch mechanische Vorbehandlungen beschrieben, die neben einer Reinigung des Schmelzes zu einer Aufrauung desselben führen. Weiterhin wird über den Einfluß der Silane auf die Haftfestigkeit berichtet.

Im experimentellen Teil der Arbeit wurde untersucht, in welcher Weise die Haftfestigkeit der Composite's Nuva-System und Restodent am Schmelz durch eine komplexe Vorbehandlung des Schmelzes gesteigert werden konnte. Die erhaltenen Werte wurden den Haftfestigkeiten der Prüfkörper gegenübergestellt, die nach Vorschrift der Herstellerwerke (nur Phosphorsäure) vorbehandelt waren, jedoch mit der Abänderung, daß der Schmelz zusätzlich grob aufgeraut wurde.

Dazu war es notwendig, mehrere Versuchsreihen durchzuführen :

Reihe 1 : Schmelz grob aufgerauht, mit Conditioner geätzt und mit dem Nuva-System geklebt.

Ergebnis : 48 kp/cm^2 $\sigma = 22 \text{ kp/cm}^2$

Reihe 2 : Schmelz grob aufgerauht, mit Conditioner geätzt, mit γ -Methacryloxypropyltrimethoxisilan vorbehandelt und mit dem Nuva-System geklebt.

Ergebnis : 65 kp/cm^2 $\sigma = 29,8 \text{ kp/cm}^2$

Reihe 3 : Schmelz grob aufgerauht, mit Conditioner und Silan vorbehandelt, mit dem Nuva-System geklebt und anschließend gealtert.

Ergebnis : 105 kp/cm^2 $\sigma = 5,3 \text{ kp/cm}^2$

Reihe 4 : wie Reihe 1.

Kleber - Restodent.

Ergebnis : 1. Klebung 88 kp/cm^2 $\sigma = 11,5 \text{ kp/cm}^2$

2. Klebung 61 kp/cm^2 $\sigma = 4,5 \text{ kp/cm}^2$

Reihe 5 : wie Reihe 2.

Kleber - Restodent.

Ergebnis : 1. Klebung 106 kp/cm^2 $\sigma = 4,6 \text{ kp/cm}^2$

2. Klebung 71 kp/cm^2 $\sigma = 8,2 \text{ kp/cm}^2$

Reihe 6 : wie Reihe 3.

Kleber - Restodent.

Ergebnis : 1. und 2. Klebung 106 kp/cm^2

$\sigma = 3,3 \text{ kp/cm}^2$

Mit den erhaltenen Ergebnissen konnte nachgewiesen werden, daß durch zusätzliche Silanbehandlung sowohl bei der Verwendung des Nuva-Seal/Nuva-Fil als auch des Restodent die Haftwerte bis zu 34 % gesteigert werden konnten.

Bei den Versuchsreihen 1 und 2 zeigte die Analyse der Klebe-

flächen, daß die Verbindung von Nuva-Seal und Nuva-Fil oft weniger haltbar war als die Verbindung Schmelz / Nuva-Seal, woraus auch die große Streuung der Werte resultierte. Es konnte weiterhin eine deutliche Abhängigkeit von Größe und Lage der noch am Schmelz verbleibenden Nuva-Sealschicht auf die Haftfestigkeit beobachtet werden.

Die gealterten Prüfkörper der Reihe 3 zeigten einen unerwarteten Effekt. Die Haftwerte stiegen um fast 40 %, mit einer geringen Streuung. Die Bruchstellenanalyse ergab eine optimale Verbindung von Nuva-Seal und Nuva-Fil. Zu erklären ist dieses Ergebnis dadurch, daß das Kochen die wahrscheinlich ungenügende Polymerisation fortsetzte.

Bei den mit Restodent geklebten Proben der Reihen 4 und 5 zeigten die Haftwerte eine starke Abhängigkeit zur Verarbeitungszeit, was mit der schnell einsetzenden Polymerisation erklärt werden kann. Die Proben der 1. und 2. Klebung unterschieden sich um 30 % in ihren Haftwerten. Wurden mit einem Mal Anteigen gar drei Prüfkörper geklebt, so verringerte sich die Haftfestigkeit um 60 %. Dieses Ergebnis hat entscheidende Auswirkungen bei der klinischen Anwendung.

Die Probekörper der Reihe 6 zeigten nach der Alterung diese abgestuften Werte nicht mehr. In diesem Fall ist durch den Wärmeeinfluß wahrscheinlich eine erneute Nahorientierung der Moleküle erreicht worden.

In einem gesonderten Abschnitt wurden anhand von Abbildungen klinische Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt.

L i t e r a t u r
=====

1. Albert, M. and Grenoble, D.E. :
An in-vivo study of enamel remineralization
after acid etching.
JSCDA 39: 747 (1971)
2. Bowen, R.L. :
Adhesive bonding of various materials to
hard teeth tissues.
I. Method of determining bond strength.
J. dent. Res. 44: 690 (1965)
3. Bowen, R.L. :
II. Bonding to dentin promoted by a surface-
active comonomer.
J. dent. Res. 44: 895 (1965)
4. Bowen, R.L. :
III. Bonding to dentin improved by pretreat-
ment and the use of a surface-active comonomer.
J. dent. Res. 44: 903 (1965)
5. Bowen, R.L. :
IV. Bonding to dentin, enamel and fluorapatite
improved by the use of a surface-active comonomer.
J. dent. Res. 44: 906 (1965)
6. Bowen, R.L. :
V. Effect of a surface-active comonomer on
adhesion to diverse substrates.
J. dent. Res. 44: 1369 (1965)

7. Breustedt, A. und Felgentreff, K. :
Silane als Haftvermittler zwischen dentalkeramischen Massen und Dental-Kunststoffen und Möglichkeiten für ihre Anwendung in der prothetischen Stomatologie.
Teil I : Theoretische Grundlagen der Vereinigung von dentalkeramischen Massen und Dentalplasten.
Dtsch. Stomat. 22: 676 (1972)
8. De Bruyne, N. und Houwink, R. :
Klebertechnik, die Adhäsion in Theorie und Praxis.
Berliner Union Stuttgart 1957
9. Buonocore, M. G. :
A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces.
J. dent. Res. 3: 849 (1955)
10. Buonocore, M.G., Wileman, W. and Brudevold, F. :
Composition capable bonding to human dentin surfaces.
J. dent. Res. 35 : 846 (1956)
11. Buonocore, M.G., Matsui, A. and Gwinnet, A.J. :
Penetration of resin dental materials into enamel surfaces with reference to bonding.
Arch. oral. Biol. 13: 61 (1968)
12. Buonocore, M.G. :
Neue Frontzahnfüllungsmittel.
Int. dent. J. 18: 406 (1968)
13. Buonocore, M.G. :
Adhäsiv-Versiegelung von Grübchen und Fissuren zur Kariesprophylaxe mit Anwendung von UV-Licht.
Quintessenz 21: 29 (1970)

14. Buonocore, M.G. :
Adhesive sealing of pits and fissures for caries
prevention with use of ultraviolet light.
JADA 80: 324 (1970)
15. Buonocore, M.G., Sheykholeslam, Z. und Glena, R. :
Beurteilung eines Schmelz-Adhäsivs zur Ver-
hinderung undichter Füllungsråder :
Eine in vitro Untersuchung.
J. Dent. Child. März/April (1973)
16. Cook, M. :
Biological adhesive cement which sets in an
aqueous medium.
J. dent. Res. 47: 967 (1968)
17. Glantz, P. :
On wettability and adhesiveness.
A study of enamel dentine some restorative dental
materials and dental plaque.
Odont. Rev. 20: 5 (1969)
18. Godt, H. :
Über die physikalisch-chemischen Eigenschaften
der 3 M - ADDENT - Produkte.
Dtsch. zahnärztl. Z. 24: 529 (1969)
19. Gray, J.A. :
Kinetics of the dissolution of human dental enamel
in acid.
J. dent. Res. 41: 633 (1962)
20. Groper, J.N. :
The etch technique for anterior tooth restorations.
JSCDA 39: 756 (1971)

21. Gwinnet, A.J. and Buonocore, M.G. :
Adhesives and caries prevention :
A preliminary report.
Brit. dent. J. 119: 77 (1965)
22. Gwinnet, A.J. and Matsui, A. :
A study of enamel adhesives.
Arch. oral. Biol. 12: 1615 (1967)
23. Gwinnet, A.J. :
Histologic studies on human enamel following
treatment with acidic adhesive conditioning agents.
Arch. oral. Biol. 16: 731 (1971)
24. Gwinnet, A.J. :
The bonding of sealants to enamel.
JOSPD January, February: 21 (1973)
25. Hoffman, S., McEwan, W.S. and Drew, D.M. :
Scanning electron microscope studies of dental
enamel.
J. dent. Res. 48: 242 (1969)
26. Kaiser, B. :
Zur Verwendung von NORACRYL 100 als Klebemittel
zwischen Schmelz und Kunststoff.
med. Diplomarbeit Berlin 1973
27. Klees, L. und Klees, K. :
Über die Regenerationsfähigkeit des Schmelz-
oberhäutchens.
Stoma (Heidelb.) 11: 58 (1958)

28. Koulorides, T.A. and Buonocore, M.G. :
Effect of organic ions on solubility of enamel
and dentin in acid buffers.
J. dent. Res. 40: 578 (1961)
29. Laswell, H.R., Welk, D.A. and Regenos, J.W. :
Attachment of resin restorations to acid pre-
treated enamel.
JADA 82: 558 (1971)
30. Lee, B.D., Phillips, R.W. and Swartz, M.L. :
The influence of phosphoric acid etching on
retention of acrylic resin bovine enamel.
JADA 82: 1381 (1971)
31. Lee, H.L. :
Adhäsion zwischen lebenden Geweben und Platten.
I. Adhäsion zwischen Epoxy - Polyurethan, Kunst-
stoff und Dentin bzw. Schmelz.
J. biomed. mater. R. 3: 349 (1969)
32. Lee, H.L., Cupples, A.L., Schubert, R.L. and Swartz, M.L. :
An adhesive dental restorative material.
J. dent. Res. 50: 125 (1971)
33. Lee, M.L. and Swartz, M.L. :
Sealing of developmental pits and fissures.
I. In vitro study.
J. dent. Res. 50: 132 (1971)
34. Lenz, H. and Mühlemann, H.R. :
In-vivo and in-vitro effects of saliva on etched
or mechanically marked enamel after certain
periods of time.
Helv. odont. Acta 7: 30 (1963)

35. Lenz, H. and Mühlemann, H.R. :
Repair of etched enamel exposed to the
oral environment.
Helv. odont. Acta 7: 47 (1963)
36. Lenz, H. :
Elektronenmikroskopische Untersuchungen am
Schmelzoberhäutchen.
Dtsch. zahnärztl. Z. 22: 1466 (1967)
37. Maestroni, F. and Santoro, J.P. :
The adhesion of Balanus nubilis, possibilities
for application in dental materials.
Rev. franc. Odontostomat. 17: 1335 (1970)
38. Masuhara, E. :
Über die Chemie eines neuen haftfähigen Kunst-
stofffüllungsmaterials.
DDZ 24: 620 (1969)
39. Michel, M. :
Adhäsion und Klebetechnik.
Carl - Hanser Verlag; München 1969
40. Michel, M. :
Die theoretischen Grundlagen der Klebstoff-
verarbeitung.
Vertragsveröffentlichungen HDT, Heft 219 (1969)
41. Miura, F., Nakagawa, K. and Masuhara, E. :
New direct bonding system for plastic brackets.
Amer. J. orthodont. 59: 350 (1971)

42. Myerson, R.L. :
Effects of silane bonding of acrylic resin
to porcelain.
JADA 78: 113 (1969)
43. Newman, G., Snyder, W.H. and Wilson, Ch.E. :
Acrylic adhesives for bonding attachment
to tooth surfaces.
Angle Orthodont. 38: 12 (1968)
44. Newman, G.V. and Facq, J.M. :
The effects of adhesive systems on tooth
surfaces.
Amer. J. Orthodont. 59: 67 (1971)
45. Patrik, E.L., Kaplan, Ch.M. and Beaver, E.R. :
Improved dental restorative system.
J. dent. Res. 47: 12 (1968)
46. Poole, D.F.G. and Johnson, N.W. :
The effects of different demineralising agents
on human enamel surfaces studied by scanning
electronmicroscopy.
Arch. oral. Biol. 12: 1621 (1967)
47. Reports of Councils and Bureaus :
Pit and fissure sealants.
JADA 82: 1101 (1971)
48. Retief, J.H. and Dreyer, C.J. :
Epoxy resins for bonding orthodontic attachments
to teeth.
J.D.A.S.A. 22: 338 (1967)
49. Retief, D.H. :
The intra-oral factors affecting adhesion.
J.dent. Ass. S. Afr. 25: 392 (1970)

50. Riedel, H., Vahl, J. und Mahne, D. :
Untersuchungen über die Mikromorphologie von
3 M-ADDENT mit Hilfe des Oberflächen-Raster-
Elektronenmikroskops.
Dtsch. zahnärztl. Z. 23: 199 (1968)
51. Schmeissner, H. :
Chemische und physikalische Eigenschaften
der Cyano-Acrylate.
Dtsch. zahnärztl. Z. 25: 907 (1970)
52. Schwarz, H. und Schlegel, H. :
Metallkleben und glasfaserverstärkte Plaste
in der Technik.
VEB Verlag Technik; Berlin 1963
53. Semmelman, J.O. and Kulp, R.P. :
Silane bonding porcelain teeth to acrylic.
JADA 76: 69 (1968)
54. Zorll, U. :
Untersuchungsmöglichkeiten für die Adhäsion
von Lackfilmen.
Adhäsion 70: 11, 400 (1970)

L e b e n s l a u f :

=====

Am 3. Juli 1943 wurde ich, Barbara Kaiser, als Tochter des Baukaufmanns Erich Schlodder und seiner Ehefrau Gisela, geborene Stiebner, in Senftenberg geboren.

Nach 10-jähriger Schulzeit in Senftenberg begann ich die Lehre des Augenoptikers, die ich 1963 abschloß. Im Januar 1963 heiratete ich den Arzt Dr. Peter Kaiser. Auf dem 2. Bildungsweg legte ich 1965 in Berlin das Abitur ab.

Im Wintersemester 1966 begann ich an der Humboldt-Universität in Berlin das Studium der Zahnheilkunde und bestand am 8.7.1971 das Staatsexamen.

Von September 1971 bis zum Juli 1973 war ich als wissenschaftliche Assistentin an der Charité tätig.

Seit Oktober 1973 bin ich wissenschaftliche Assistentin der Zahn-, Mund- und Kieferklinik der Philipps-Universität Marburg an der Lahn.

Meine akademischen Lehrer waren die Damen und Herren
Professoren und Dozenten an der Humboldt-Universität
in Berlin :

Bernau, Breustedt, Dittmar, Fischer, Göris, Kaiser-Meinhardt,
Kluge, Lange, Lünzenauer, Pennemann, Plathner, Rappoport,
Ruff, Sauer, Schulz, Temprock, Kirsche, Wiemann, Zabel,
Zuhrt.

Herrn Prof. Dr. med. dent. G. Janke und
Herrn Dr. rer. nat. R. Bayer vom Institut
für Polymere möchte ich ganz herzlich
für die freundliche Unterstützung bei der
Durchführung der Versuche und für die
Hinweise bei der Abfassung der Arbeit
danken.

